

Beitrag zur Kenntnis
der Thiopyryliumsalze

INAUGURALDISSERTATION

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

HANS-JÖRG ANGLIKER

aus Basel und Niederlenz (Aargau)

1965

Basel 1966
Anilin-Print AG

Beitrag zur Kenntnis
der Thiopyryliumsalze

INAUGURALDISSERTATION

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

HANS-JÖRG ANGLIKER
aus Basel und Niederlenz (Aargau)

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät auf Antrag der

Herren Professoren

Dr. R. Wizinger

Dr. S. Fallab

Basel, den 4. Mai 1965

Prof. Dr. H. Annaheim

Dekan

Meinen lieben Eltern



Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Prof. Dr. R. Wizinger,

danke ich für die vielen
Anregungen sowie für das
grosse Interesse, das er
meiner Arbeit entgegen-
brachte.

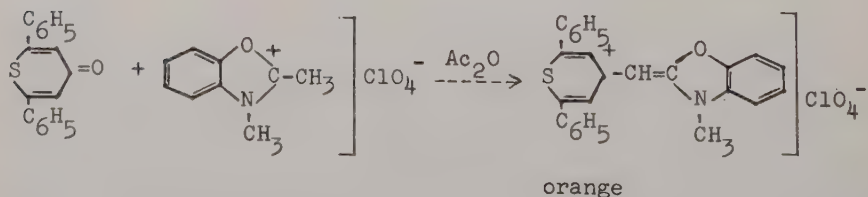
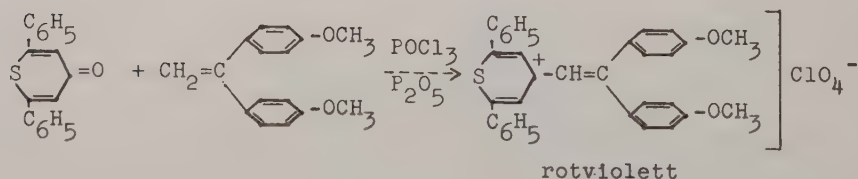
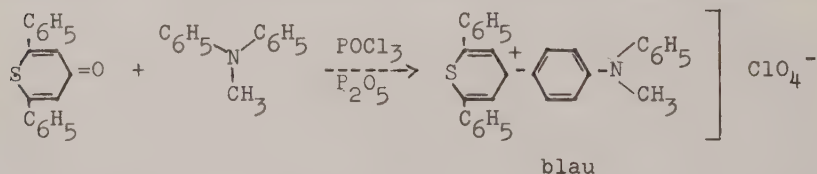
Inhaltsverzeichnis

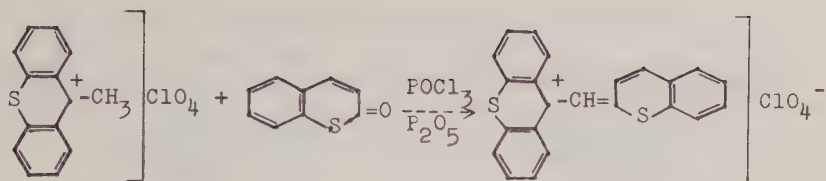
	Seite
Einleitung	1 - 10
Problemstellung	11
2,6-Diphenyl-thiopyryliumperchlorat	12 - 18
4-Methyl-2,6-diphenyl-thiopyryliumperchlorat	19
Dehydrierende Kondensationen	20 - 26
Symmetrische Methine	26 - 28
In 4-Stellung substituierte	
2,6-Diphenyl-thiopyryliumsalze	28 - 31
2,6-Diphenyl-pyryliumsalze	31 - 34
N-Methyl-2,6-diphenyl-pyridiniumsalze	34 - 36
In 2-Stellung substituierte	
4,6-Diphenyl-thiopyryliumsalze	36 - 39
4,6-Diphenyl-pyryliumsalze	39 - 41
N-Methyl-4,6-diphenyl-pyridiniumsalze	41 - 43
Konstitution und Farbe	44 - 63
Zusammenfassung	64
Experimenteller Teil	65 - 121
Literaturverzeichnis	122
Curriculum vitae	123

Theoretischer Teil

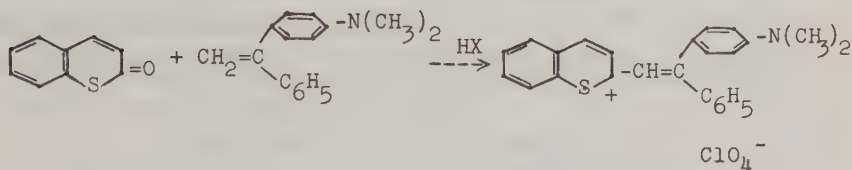
Während einige Dibenzothiopyryliumfarbstoffe (Thioxanthyliumsalze) schon lange bekannt waren, ist das Gebiet der Thiopyryliumfarbstoffe mit nur einem anellierten Benzolring oder ohne anellierten Benzolring erst verhältnismässig spät erschlossen worden. Die ersten etwas eingehenderen Untersuchungen wurden von R. Wizinger gemeinsam mit A. Grüne ¹⁾ und A. Luthiger ²⁾ durchgeführt. Sie kondensierten zur Hauptsache 2,6-Diphenyl-1-thio-pyron-4, Thiochromon, Thioflavon und Cyclo-thiocumarin mit tertiären aromatischen Aminen, Arylaethylenen oder heterocyclischen Komponenten wie 1,2-Dimethylbenzoxazolium-perchlorat u.a.m. Als Kondensations- bzw. Lösungsmittel wurden Phosphoroxychlorid eventuell unter Zusatz von Phosphorpentachlorid oder Phosphorpentoxyd, Essigsäureanhydrid, Chlorbenzol unter Zusatz von Phosphorpentachlorid oder Zinkchlorid verwendet.

Im Folgenden seien hier einige Beispiele aufgeführt, die von den oben genannten Autoren erstmals dargestellt wurden:



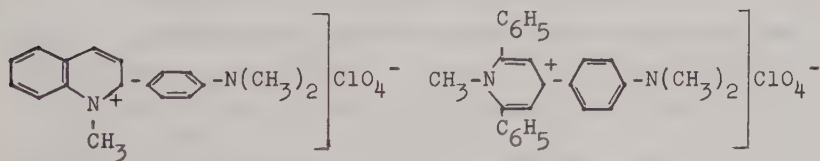


blaustichig grün



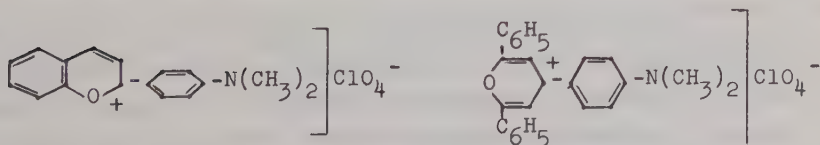
grün

Bekanntlich sind Pyryliumsalze tieferfarbig als die entsprechenden Pyridiniumverbindungen. Es zeigte sich nun, dass die neu gefundenen Thiopyryliumfarbstoffe bei noch längeren Wellen absorbieren als die entsprechenden mit Sauerstoffringschluss, z.B. 2) 3):



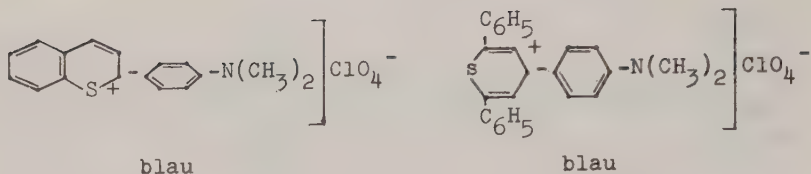
orangegelb

orangegelb

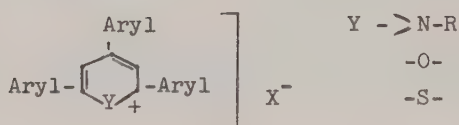


blaurot

blaurot

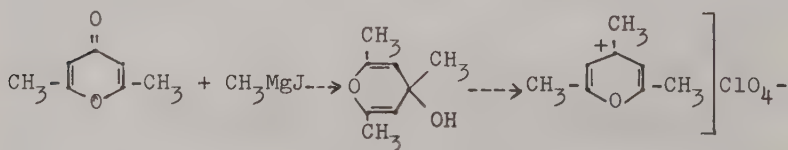


R. Wizinger und P. Ulrich⁴⁾ untersuchten später systematisch die Wirkung des Ringschlusses durch Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel am Beispiel des folgenden Verbindungstypus:



Da Thiopyryliumsalze oft über die entsprechenden Pyryliumverbindungen hergestellt werden, sei es gestattet hier kurz auf die Geschichte dieser Verbindungsklasse einzugehen, wenigstens so weit, als es später für uns von Bedeutung ist.

Das erste Pyryliumsalz wurde von A. Bayer⁵⁾ auf folgendem Weg aus dem 2,6-Dimethyl-pyron-4 hergestellt:



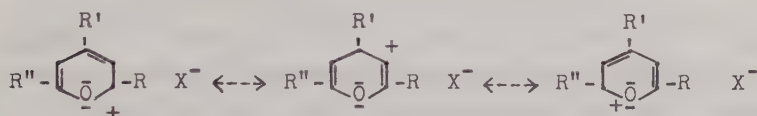
Da wir uns im Folgenden der Einfachheit halber auf die Carbeniumextremformel unter Weglassen der freien Elektronenpaare am Heteroatom beschränken, möchten wir an dieser Stelle kurz auf die Mesomerieverhältnisse bei Pyrylium- bzw. Thiopyryliumverbindungen eingehen.

Einmal sind zwei Oxoniumstrukturen denkbar:



Bei gleicher Natur der Substituenten R, R' und R'' sind diese beiden Formen identisch.

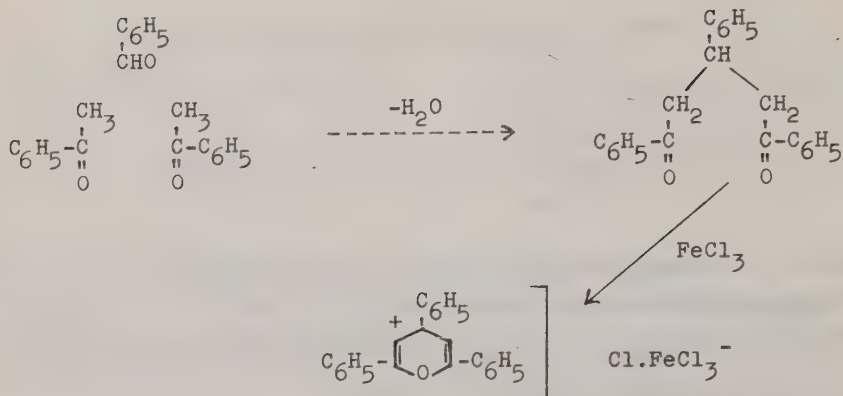
Daneben sind noch drei Carbeniumstrukturen möglich, auf die schon W. Dilthey⁶⁾ hinwies.



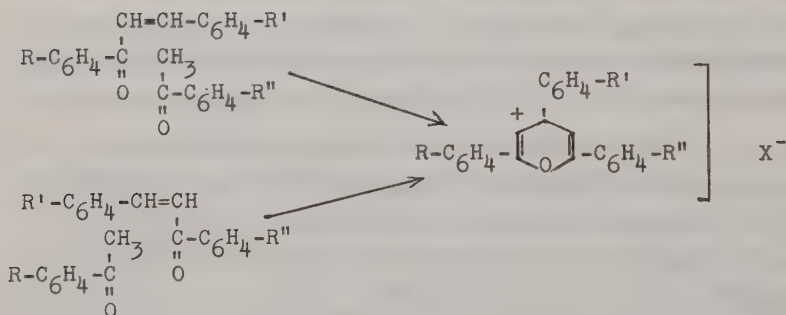
Im Grundzustand wird natürlich keine dieser Extremformen völlig erreicht, sondern es wird sich ein Zwischenzustand zwischen den fünf möglichen Extremformen einstellen.

Obwohl in der Literatur fast ausschliesslich die Oxoniumextremformel verwendet wird, haben wir uns entschlossen die Carbeniumextremformel zu verwenden, da diese die für unsere Untersuchungen wichtigen Reaktionen anschaulich wiedergibt.

W. Dilthey⁷⁾ gelangte später zu Triarylpyryliumsalzen, indem er 1 Mol Benzaldehyd mit 2 Mol Acetophenon kondensierte. Unter dem oxydierenden Einfluss von Eisen-III-chlorid schloss sich der Ring zum Triaryl-pyrylium-eisenchlorid-doppelsalz, z.B.



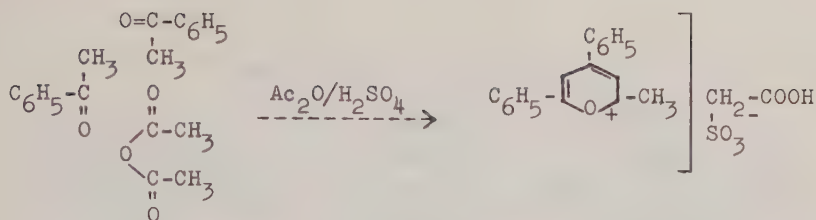
Zu unsymmetrischen Pyryliumsalzen kam der gleiche Autor⁸⁾ durch Einwirkung von Eisen-III-chlorid auf Chalkone und substituierte Acetophenone. Dabei standen ihm zur Darstellung der gleichen Verbindung zwei Möglichkeiten offen.



Mehrere andere Forscher haben ebenfalls auf diesem Gebiet gearbeitet, doch würde es den Rahmen dieser Arbeit sprengen, alle Methoden hier aufzuzählen.

Nur auf zwei Darstellungsmöglichkeiten sei noch hingewiesen, da sie für uns später einige Bedeutung haben werden.

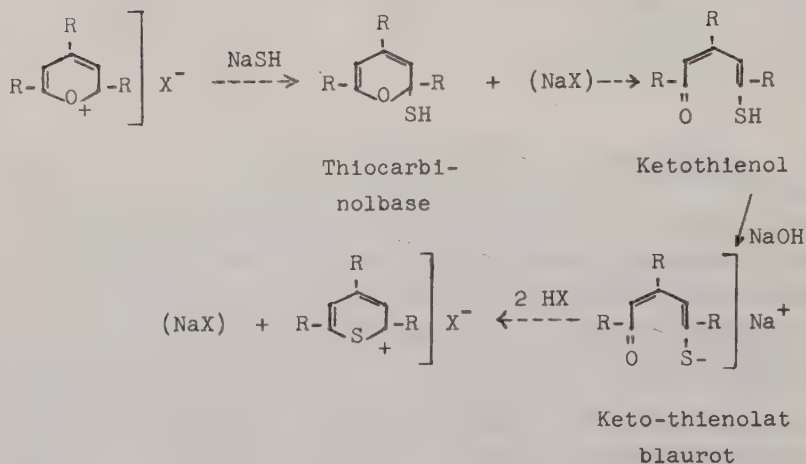
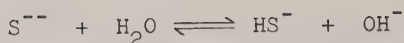
Das Verfahren von W. Schneider⁹⁾, verbessert durch R. Wizinger und E.L. Jacobi¹⁰⁾, sei an dem Beispiel erklärt, das später auch innerhalb dieser Arbeit verwendet wird:



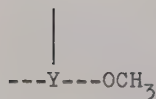
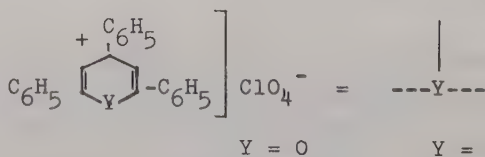
Die zweite Methode von R. Wizinger und S.D. Broccard-Losinger¹¹⁾ ist eine Vereinfachung des von W. Dilthey gefundenen Verfahrens. Die genannten Autoren gelangten ebenfalls zu Pyryliumsalzen, indem sie die einzelnen Komponenten in konzentrierter Schwefelsäure stehen liessen oder erwärmten. Durch Verwendung anderer Oxydationsmittel anstelle der Schwefelsäure konnten später die Ausbeuten noch wesentlich verbessert werden.⁴⁾

A. Bayer¹²⁾ hatte schon im Jahre 1911 gefunden, dass es möglich ist, durch Umsetzen der Pyryliumsalze mit primären Aminen zu den entsprechenden Pyridiniumverbindungen zu gelangen.

Es stellte sich nun die Frage, ob es nicht möglich wäre, durch eine ähnliche Reaktion die Pyryliumsalze in die entsprechenden Thiopyryliumfarbstoffe überzuführen. Tatsächlich gelang es dann R. Wizinger und P. Ulrich⁴⁾ durch Versetzen der in Aceton gelösten bzw. suspendierten Pyryliumsalze mit einer wässrigen Natriumsulfid-Lösung und nachherigem Ansäuern mit 20%-iger Perchlorsäure diese in die Thiopyryliumverbindungen überzuführen. Der Mechanismus der Reaktion wird von den Autoren wie folgt angegeben:

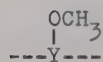


Ausser bei den Triarylpyryliumsalzen gelingt der Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel auch bei den Mono- und Distyryl-pyryliumsalzen sowie bei gewissen Merocyaninen. Nach dieser Methode stellten die genannten Autoren eine ganze Reihe Triarylthiopyryliumsalze her. Sie konnten nun auch die schon früher gemachte Feststellung bestätigen, dass die Thiopyryliumfarbstoffe durchwegs bei längeren Wellen absorbieren als die entsprechenden Pyryliumverbindungen. Als Beispiele seien genannt:



454 nm
orange-gelb

460 nm
gelborange



418 nm
rein gelb

430 nm
leicht rötlich gelb

	Y = O	Y = S
$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3\text{O}---\text{Y}---\text{OCH}_3 \end{array}$	478 nm orangegelb	486 nm orange
$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ ---\text{Y}---\text{OCH}_3 \end{array}$	416 nm rein gelb	442 nm orangegelb
$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{O}---\text{Y}---\text{OCH}_3 \end{array}$	420 nm rein gelb	448 nm orange

In der Pyryliumreihe war festgestellt worden, dass Auxochrome in 2-ständigen Benzolkernen stärker farbvertiefend wirken als in 4-ständigen Benzolkernen. Den gleichen Befund kann man nun auch in der Thiopyryliumreihe feststellen. So liegt das Absorptionsmaximum von 2-Anisyl-4,6-diphenyl-thiopyryliumperchlorat bei 460 nm dasjenige des 4-Anisyl-2,6-diphenylthiopyryliumperchlorates aber nur bei 430 nm. Die tiefste Farbe zeigt sich bei zwei gleichen Auxochromen, wenn diese sich im 2- und 6-ständigen Benzolkern befinden, wie das Maximum von 486 nm beim 2,6-Dianisyl-4-phenyl-thiopyryliumperchlorat erweist.

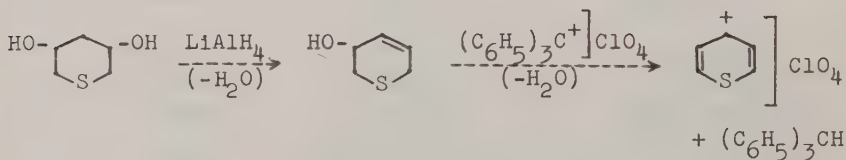
Auch der Einfluss des dritten Auxochromes erwies sich als recht bemerkenswert, zeigt sich doch sowohl in der Pyrylium- wie in der Thiopyryliumreihe ein recht starker hypsochromer Effekt. Wie aus den obigen Beispielen hervorgeht, geht das Maximum bei den Thiopyrylium- von 486 nm nach 448 nm und bei den Pyryliumsalzen von 478 nm nach 420 nm zurück.

Das gleiche wie für die eben besprochenen Salze gilt auch, wenn man die Methoxy- durch Dimethylaminogruppen ersetzt, nur dass dann die Farbstoffe bei wesentlich längeren Wellen absorbieren.

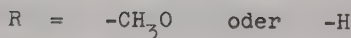
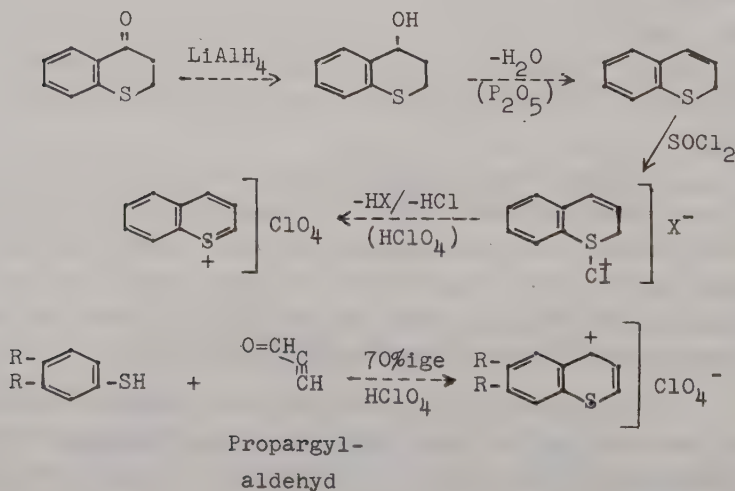
In neuerer Zeit ist es nun auch gelungen die unsubstituierten Thiopyrylium- und Thionaphtaliniumsalze herzustellen.

Es sind hier besonders die Autoren A.Lüttringhaus und N.Engelhard zu nennen^{13) 14)}.

Nachdem R. Petit¹⁵⁾ über das Thiophen durch eine Ringerweiterung erstmals zum unsubstituierten Thiopyryliumsalz gelangte, fanden die beiden oben genannten Autoren folgende Methode:



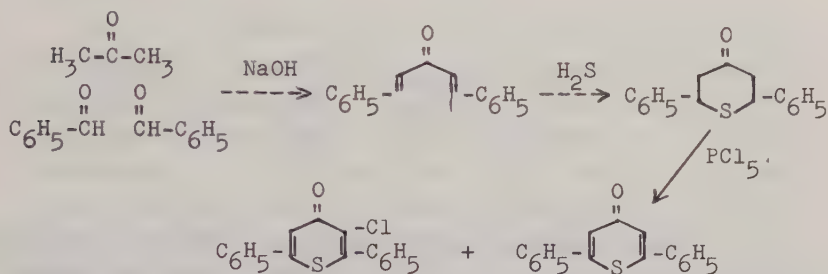
Das 2,3- Benzothiopyryliumperchlorat von Lüttringhaus als 1-Thia-naphtaliniumperchlorat bezeichnet kann grundsätzlich nach zwei verschiedenen Verfahren hergestellt werden. Das eine geht über das bicyclische Gerüst, während das zweite, einfachere direkt zum unsubstituierten 2,3-Benzothiopyryliumperchlorat führt.



Das unsubstituierte Thiopyryliumperchlorat, sowie das Benzothiopyryliumperchlorat sind sehr reaktionsfähige, leicht zersetzliche Substanzen.

Nachdem es R. Wizinger und P. Ulrich gelang ein Verfahren zu finden, das bequem in die Reihe der Thiopyryliumsalze führt und in der Folge auch eine grosse Zahl dieser Verbindungen herstellten, wollten wir nun dieses Gebiet weiter ausbauen. Wir entschlossen uns die noch fehlenden und für unsere späteren Betrachtungen wichtigen Monostyryl-thiopyryliumsalze zu synthetisieren und die schon in der Einleitung erwähnten Kondensationsprodukte von 2,6-Diphenyl-1-thiopyron-4 mit unsymmetrischen Aethylenen in analysenreiner Form darzustellen. Ueber die Pyryliumsalze oder das 2-Methyl-4,6-diphenyl-thiopyryliumperchlorat sollte es auch möglich sein, die in 2-Stellung mit unsymmetrischen Aethylenen substituierten Farbsalze zu gewinnen. Dies gäbe dann die Möglichkeit zu Betrachtungen über die Wirkung von Auxochromen in 2- und 4-Stellung, ebenso liessen sich weitere Aussagen machen über die Wirkung des Ringschlusses mit Schwefel, Sauerstoff und Stickstoff auf die Farbe der Verbindungen. Dazu wäre aber noch die Synthese der entsprechenden und noch fehlenden Pyrylium- bzw. N-Methyl-pyridiniumsalze notwendig. Von besonderem Interesse wäre aber die Darstellung des 2,6-Diphenyl-thiopyryliumperchlorates, da zu hoffen ist, dass es wie das 2,6-Diphenyl-pyryliumperchlorat und das Flavylumperchlorat mit aromatischen Aminen und Substanzen mit reaktionsfähigen Methylen- oder Methylgruppen kondensiert. Es könnte daher in vielen Fällen das recht unbequem zugängliche 2,6-Diphenyl-1-thio-pyron-4 ersetzen und auch neue Möglichkeiten zur Darstellung von Farbsalzen der in 4-Stellung substituierten 2,6-Diphenyl-thiopyryliumsalze eröffnen.

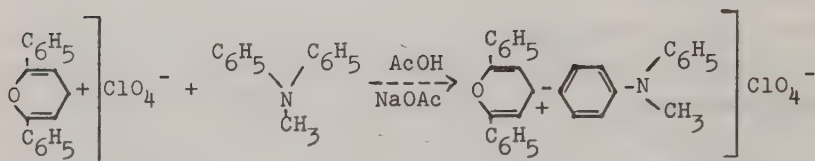
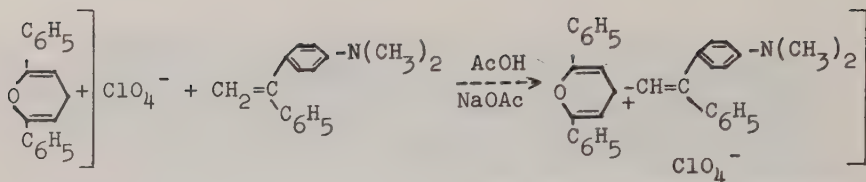
Zuerst war es einmal notwendig als Ausgangsprodukt das 2,6-Diphenyl-1-thio-pyron-4 und daraus das 4-Methyl-2,6-diphenyl-thiopyryliumperchlorat darzustellen. Die Darstellung des Thiopyrons erfolgt auf folgendem Weg ¹⁶⁾:



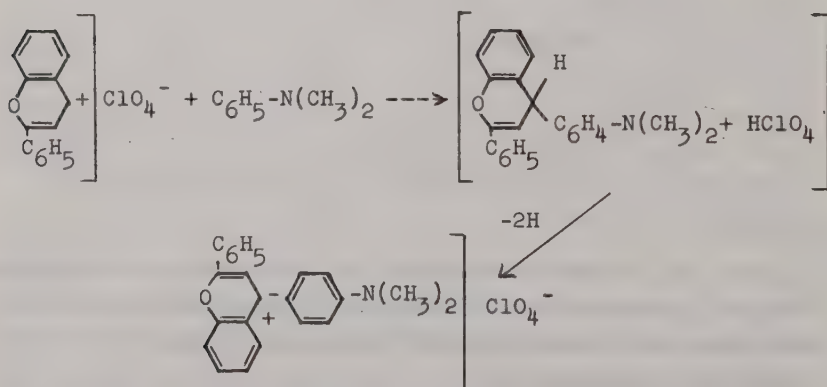
Die Dehydrierung mit Phosphorpentachlorid ist einmal relativ unangenehm und gibt zweitens nur sehr schlechte Ausbeuten, da als Hauptprodukt das in 3-Stellung chlorierte Thiopyron entsteht. Es wurde deshalb versucht ein Dehydrierungsmittel zu finden, das die Nachteile des Phosphorpentachlorides nicht zeigt. Versuche mit Chloranil in Xylol oder Essigsäureanhydrid/Eisessig und mit Schwefel als Dehydrierungsmittel schlugen jedoch fehl.

Um so mehr hofften wir nun, dass uns die Darstellung des 2,6-Diphenyl-thiopyryliumperchlorates gelingen würde, welches dann die Möglichkeit ergäbe, in vielen Fällen auf das Thiopyron zu verzichten.

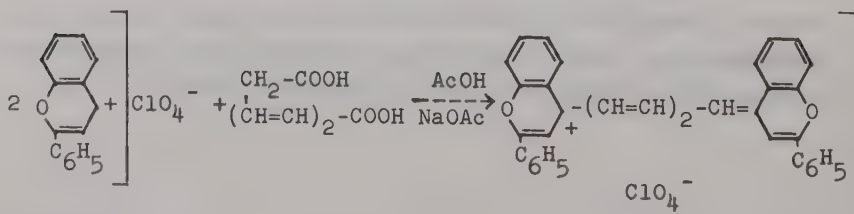
Das erstmals von W. Dilthey ¹⁷⁾ hergestellte und dann durch R. Wizinger und K.H. Henkel ¹⁸⁾ bequem zugänglich gewordene 2,6-Diphenyl-pyryliumperchlorat lässt sich nämlich mit aromatischen Aminen und Substanzen mit aktiven Methylene- oder Methylgruppen unter selbstätiger Dehydrierung leicht kondensieren, wie an folgenden zwei Beispielen dargelegt sei:



Wie R. Wizinger zusammen mit A. Luthiger¹⁹⁾ und später in Zusammenarbeit mit H. v. Tobel²⁰⁾ fand, weist das Flavyllium-perchlorat ebenfalls diese Fähigkeit zur dehydrierenden Kondensation auf:



Der Leukokörper ist unter den Bedingungen der Reaktion nicht isolierbar.



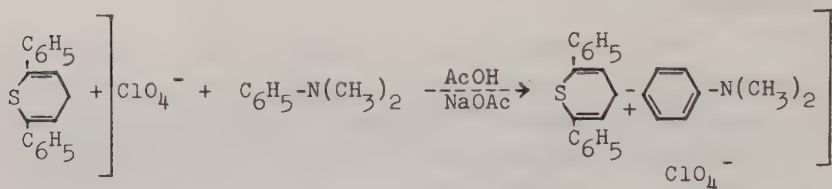
Diese Reaktion ist besonders bemerkenswert. Es findet doppelte Kondensation, doppelte Dehydrierung und doppelte Decarboxylierung statt. Ausgehend von Malonsäure und ihren Vinylhomologen lassen sich so symmetrische Flavilocyanine gewinnen.

Das 2,6-Diphenyl-pyryliumperchlorat ist wie bereits erwähnt nach der Methode von R. Wizinger und K.H. Henkel ¹⁸⁾ gut zugänglich geworden. Ausgehend von Benzoylessigester gelangt man durch Kondensation mit Formaldehyd zum Dibenzoylglutarsäureester. Die Decarboxylierung mit verdünnter Schwefelsäure ergibt das Dibenzoylpropan, welches sich in Aether mit Essigsäureanhydrid und Perchlorsäure leicht ins 2,6-Diphenyl-pyryliumperchlorat überführen lässt. Wir wollten nun aus diesem Pyryliumsalz die entsprechende Thioverbindung nach der von R. Wizinger und P. Ulrich gefundenen Methode ⁴⁾ darstellen. Ueberraschenderweise gelang der Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel in diesem Fall jedoch nicht. Auch Veränderungen der Versuchsbedingungen im Bezug auf pH, Temperatur und Reaktionsdauer führten nicht zum erwünschten Ziel. Neben Ausgangsprodukt wurden verschiedene Zersetzungsprodukte unbekannter Konstitution erhalten.

Es ist hier nun notwendig etwas über den Nachweis des zu synthetisierenden Thiopyryliumsalzes auszusagen. Es war nicht zu erwarten, dass sich die gesuchte Verbindung sehr stark vom entsprechenden Pyryliumsalz unterscheiden würde in Bezug auf Farbe und Löslichkeit. Ausserdem war zu erwarten, dass es ebenfalls mit geeigneten Komponenten unter dehydrierender Kondensation Farbsalze liefern würde. Wir hatten daher die Absicht die Verbindung durch eine einfache Reaktion nachzuweisen, die ein schon bekanntes, aber auf einem anderen Weg hergestelltes Farbsalz ergeben musste.

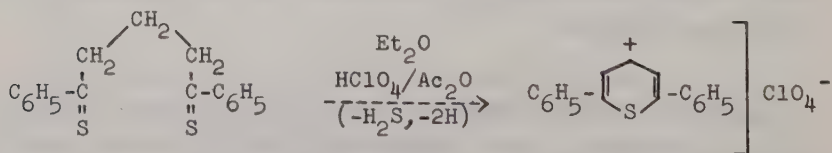
R. Wizinger und A. Grüne ¹⁾ haben durch Kondensation von 2,6-Diphenyl-1-thio-pyron-4 mit Dimethylanilin das tiefblaue 2,6-Diphenyl-4-p-dimethylamino-phenyl-pyryliumsalz er-

halten, welches, wie wir feststellten $\lambda_{\max}$ 582 nm ($\log f = 4,758$) besitzt. Das gleiche Farbsalz würde nun wahrscheinlich auch aus dem 2,6-Diphenyl-thiopyryliumsalz mit Dimethylanilin entstehen.



Sollte das gesuchte Thiopyryliumperchlorat aber wider Erwarten nicht mit Dimethylanilin kondensieren, so dürfte die Bande bei 582 nm nicht auftreten.

Es wurde nun daran gedacht, das 2,6-Diphenyl-thiopyryliumperchlorat analog dem entsprechenden Pyryliumsalz herzustellen, d.h. Dithiobenzoylpropan in Aether unter Zusatz von 70%-iger Perchlorsäure mit Hilfe von Essigsäureanhydrid zum Ringschluss zu zwingen entsprechend dem Schema:



Dazu benötigen wir jedoch erst einmal das Dithioketon. Hierfür wurde das Dibenzoylpropan zusammen mit Phosphorpentasulfid trocken erhitzt. Später wurden Versuche unternommen unter Verwendung eines Lösungsmittels wie Benzol oder Xylol. Das Reaktionsprodukt bestand jedoch immer aus einer zähen Masse, die sich kaum aufarbeiten liess. Wurde aber etwas von dieser Masse zusammen mit Dimethylanilin in Eisessig unter Zusatz von Natriumacetat kurz erhitzt, so zeigte sich eine Absorptionsbande mit $\lambda_{\max}$ 581 nm.

Dies ermutigte uns nach einer Möglichkeit zu suchen, die ein Reaktionsprodukt ergeben würde, das sich besser aufarbeiten liesse.

Das DRP 741109 schützt ein Verfahren zur Herstellung von Thioarylamiden, bei dem durch Arbeiten in Benzol oder Xylol und vor allem durch Zusatz von Erdalkalicarbonat oder -oxyd verhindert wird, dass eine schmierige Masse entsteht. Der Zusatz des Carbonates bzw. Oxydes bewirkt merkwürdigerweise auch eine Verbesserung der Ausbeute.

Das Dibenzoylpropan wurde nun in Benzol zusammen mit Phosphorpentasulfid und Magnesiumoxyd während 8-12 Stunden unter Zusatz von etwas Perchlorsäure am Rückfluss erhitzt. Dann wurde filtriert, das Lösungsmittel am Vakuum entfernt, der Rückstand in Aether aufgenommen, die Lösung mit 70%-iger Perchlorsäure vorsichtig versetzt und 24 Stunden im Eisschrank stehen gelassen. Dabei erhielten wir in einer Ausbeute von maximal 5% bezogen auf das Dibenzoylpropan das 2,6-Diphenylthiopyryliumperchlorat. Das Produkt war jedoch noch sehr stark mit Thioketon und Phosphorpentasulfid verunreinigt.

Die Verwendung von Magnesiumoxyd erwies sich nach Versuchen mit andern Carbonaten bzw. Oxyden in Bezug auf Aufarbeitung und Ausbeute als besonders günstig. Dass ein Zusatz von Säure notwendig ist, zeigte sich, als nicht mehr das von der Herstellung her mit Schwefelsäure verunreinigte Dibenzoylpropan verwendet wurde, sondern ein gut gereinigtes Produkt. Die Ausbeuten an Thiopyryliumsalz sanken sofort auf weniger als ein halbes Prozent. Der Zusatz von 5-10% Perchlor- oder Schwefelsäure verbesserte die Ausbeute wieder.

Auf diese Weise war es nun möglich geworden, das 2,6-Diphenylthiopyryliumperchlorat zu fassen. Es zeigte sich auch bald, dass es wie das entsprechende Pyryliumsalz und das Flavylumperchlorat mit aromatischen Aminen und reaktionsfähigen Methylene- oder Methylgruppen kondensiert.

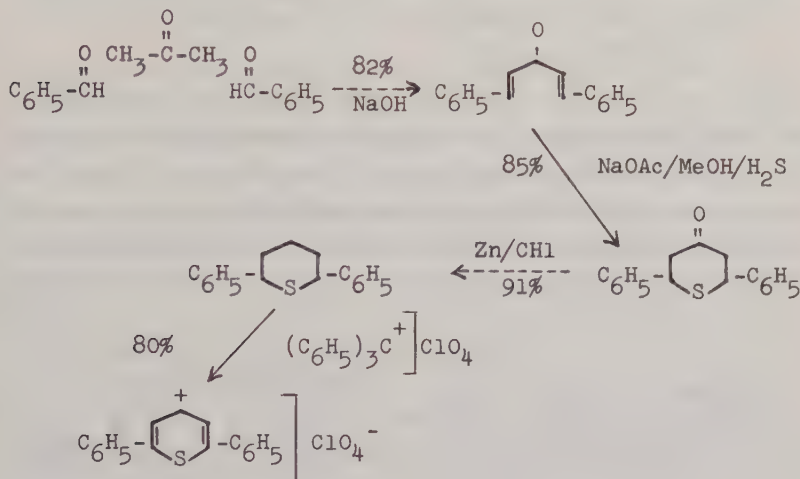
Auch die Unterscheidung des Thiopyryliumsalzes vom entsprechenden Pyryliumsalz ist sehr leicht und ohne Farbreaktion möglich, da das 2,6-Diphenyl-thiopyryliumperchlorat in Eisessig gelöst unter der UV-Lampe (Quecksilberlinie 366 nm) eine intensive grüngelbe Fluoreszenz zeigt, während das Pyryliumsalz blau fluoresziert. Die Fluoreszenz ist so stark, dass sie auch bei Tageslicht relativ gut wahrgenommen werden kann.

Jedoch war uns bald klar, dass diese Methode nicht in Frage kommen konnte, wenn es nicht gelang die Ausbeute wesentlich zu verbessern. Ehe wir aber versuchten, durch Veränderung der Versuchsbedingungen zu höheren Ausbeuten zu gelangen, wollten wir noch einen anderen Weg beschreiten, der im Erfolgsfall uns ersparen würde, den relativ teuren Benzoylessigester zur Darstellung des Dibenzoylpropans verwenden zu müssen.

Wie wir schon früher gesehen haben, wird das 2,6-Diphenyl-1-thio-pyron-4 durch Dehydrieren des sehr gut zugänglichen 2,6-Diphenyl-tetrahydro-1-thio-pyron-4 dargestellt. Wenn es uns gelänge dieses Produkt durch eine Reduktion nach Clemmensen ins 2,6-Diphenyl-tetrahydro-thiopyran überzuführen und dieses mittels eines geeigneten Dehydrierungsmittels zu dehydrieren, wäre dieses Salz relativ bequem zugänglich.

Die Reduktion gelang sehr gut, doch bereitete die Dehydrierung noch Schwierigkeiten. Schwefel, Bleitetraacetat und ebenso Chloranil versagten. Edelmetallkatalysatoren wie Palladium kamen wegen der Anwesenheit von Schwefel kaum in Frage, deshalb entschlossen wir uns Triphenylchlormethan und Perchlorsäure anzuwenden. Damit hatten wir dann auch einen ausgezeichneten Erfolg. Diese Methode hat ausserdem noch den Vorteil, dass alle entstehenden Nebenprodukte in Aether und Schwefelkohlenstoff löslich sind, während das 2,6-Diphenyl-thiopyryliumperchlorat sich darin als praktisch unlöslich erweist. Durch Behandeln des Dehydrierungsproduktes im Soxhlet mit Aether, dann mit Schwefelkohlenstoff erhält man das Thio-salz so rein, dass sich für nachfolgende Reaktionen eine wei-

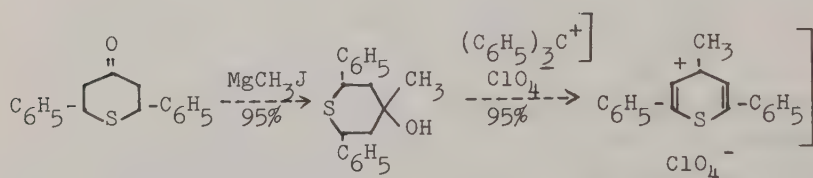
tere Reinigung in den weitaus meisten Fällen erübrigt. Das nachfolgende Schema zeigt die Reaktionsfolge, welche zum 2,6-Di-phenyl-thiopyryliumperchlorat führt:



Der einzige Nachteil dieser Methode ist, dass man unbedingt darauf achten muss, beim Abdampfen des Eisessigs nach dem Dehydrieren keine zu hohe Temperatur (über 50°C) anzuwenden. Die in beträchtlicher Menge vorhandene 70%-ige Perchlorsäure könnte sonst zu einer gefährlichen Explosion führen. Aus dem gleichen Grund soll man auch auf das Aufarbeiten der abdestillierten Essigsäure verzichten, da diese ebenfalls Perchlorsäure enthält. Für weitere Einzelheiten sei auf den experimentellen Teil verwiesen.

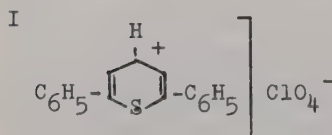
Nachdem sich nun das 2,6-Diphenyl-thiopyryliumperchlorat auf diese Weise so gut darstellen liess, sollte es eigentlich auch möglich sein das 4-Methyl-2,6-diphenyl-thiopyryliumperchlorat auf ähnliche Art zu gewinnen.

Wir führten deshalb am 2,6-Diphenyl-tetrahydro-1-thiopyron-4 eine Grignard-Reaktion mit Methyl-magnesiumjodid aus und gelangten in sehr guter Ausbeute zum 4-Methyl-4-hydroxy-2,6-diphenyl-tetrahydro-thiopyran. Dieser Alkohol lässt sich nun, wie wir in der untenstehenden Reaktionsfolge sehen, in noch besserer Ausbeute dehydrieren als es beim 2,6-Diphenyl-tetrahydrothiopyran der Fall ist.



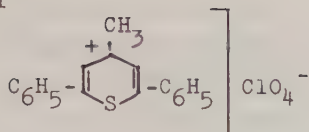
Bisher musste das 4-Methyl-2,6-diphenyl-thiopyryliumperchlorat entweder aus dem nicht besonders gut zugänglichen Pyryliumsalz durch Umsatz mit Natriumsulfid oder über das 2,6-Diphenyl-1-thio-pyron-4 mittels einer Grignard-Reaktion dargestellt werden. Beide Methoden aber sind nicht geeignet das Produkt in grösseren Mengen herzustellen. Durch die gefundene Reaktionsfolge besteht die Möglichkeit das in 4-Stellung mit einer Methylgruppe substituierte Thiopyryliumsalz praktisch in jeder beliebigen Quantität zu gewinnen.

Hier nun die Daten der beiden Thiopyryliumsalze:



gelbe Kriställchen
in Eisessig gelb
 λ_{max} 404 nm
m.p. 186-188°C zers.
grüngelbe Fluoreszenz

II



gelbe Kriställchen

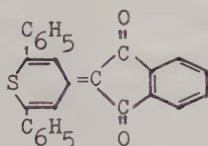
in Eisessig gelb

$\lambda_{\max}$ 395 nm

m.p. 231-232°C zers.

Um die Reaktionsfähigkeit des 2,6-Diphenyl-thiopyryliumperchlorates abgrenzen zu können kondensierten wir das Salz mit einer Anzahl Verbindungen mit reaktiven Methylen- bzw. Methylgruppen. Die Kondensation erfolgt in Eisessig unter Zusatz von Natriumacetat. Wir erhielten so die folgenden Mero-cyanine:

III (aus Indandion)



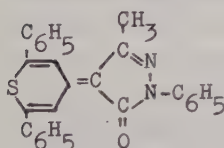
orange Kriställchen

in Eisessig goldgelb

$\lambda_{\max}$ 479 nm

m.p. 304-305°C

IV (aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5)



bordeaux-rote Kriställchen

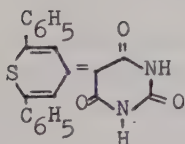
in Eisessig rot

$\lambda_{\max}$ 421 nm

485 nm Schulter

m.p. 238-238,5°C

V (aus Barbitursäure)



orange Kriställchen

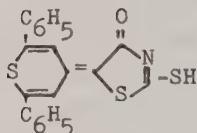
in Eisessig gelb

$\lambda_{\max}$ 456 nm

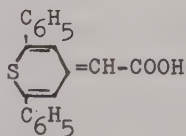
m.p. > 300°C

VI (aus Rhodanin)

rote Kriställchen
in Eisessig orangerot
 $\lambda_{\max}$ 465 nm
m.p. > 285° C zers.

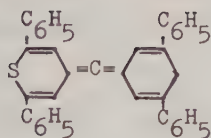


Beim Versuch mit dem 2,6-Diphenyl-thiopyryliumperchlorat Hemicyanine auf die gleiche Weise wie die Merocyanine darzustellen, zeigte es sich, dass das Lösungsmittel, der Eisessig, in Gegenwart von Natriumacetat ebenfalls mit dem Thiopyryliumsalz reagiert. Dabei entsteht das symmetrische Monomethin. Ausserdem erhält man noch ein weiteres Produkt, welches durch Erwärmen des kristallinen Rohproduktes mit Benzol abgetrennt werden kann. Leider war es uns aus zeitlichen Gründen nicht möglich diese Substanz in grösserer Menge zu fassen, da pro Ansatz immer nur wenig davon anfällt. So können wir nur einige Vermutungen über die Struktur äussern. Als einziger Anhaltspunkt steht uns eine Orientierungsanalyse zur Verfügung. Sie ergab die folgenden Werte: C: 80,9%, H: 4,8% und S: 12,6%. Damit kann man wohl die Vermutung ausschliessen, dass es sich um das Kondensationsprodukt zwischen dem Eisessig und dem Thiopyryliumsalz, das der folgenden Formel entsprechen würde, handelt:

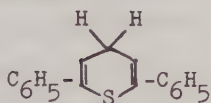


Dieser Konstitution würden nämlich entsprechen: C: 74,50%, H: 4,61%, S: 10,47% und O: 10,45%.

Man könnte weiterhin vermuten, dass es sich um das Säureabspaltungsprodukt des symmetrischen Monomethins



handeln könnte, oder um das 2,6-Diphenyl-thiopyran,



deren Analysenwerte den erhaltenen Prozentzahlen sehr nahe kommen.

Säureabspaltungsprodukt

2,6-Diphenyl-thiopyran

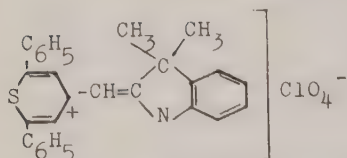
C: 82,63% H: 4,75% S: 12,61%

C: 81,54% H: 5,63% S: 12,81%

Ohne weitere Untersuchung sind aber diese Betrachtungen reine Spekulation.

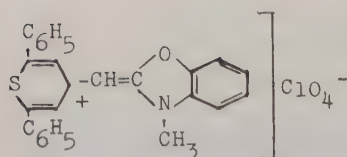
Um nun aber in Fällen, wo eine Kondensation wegen der eben erwähnten Nebenreaktion unmöglich ist, doch noch zu den gewünschten Farbsalzen zu gelangen, suchten wir nach einem anderen Kondensations- und Lösungsmittel. Wir mussten davon ausgehen, dass primäre und sekundäre Amine sowie Alkali nicht in Frage kommen, da diese den Thiopyryliumring zerstören. Von den tertiären Basen erwies sich das Triäthylamin als recht brauchbares Kondensationsmittel, besonders wenn als Lösungsmittel Methanol verwendet wird. Nach dieser und der schon beschriebenen Methode ist es gelungen eine ganze Reihe unsymmetrische Cyanine und Hemicyanine zu synthetisieren:

VII (aus Fischerbasen-
perchlorat)



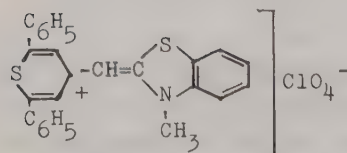
grün glänzende Kriställchen
in Eisessig blaustichig rot
 $\lambda_{\max}$ 517 nm
m.p. 223-224° C zers.

VIII (aus 1,2-Dimethyl-benz-
oxazoliumperchlorat)



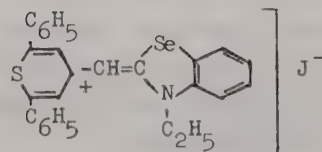
rote Kriställchen
in Eisessig orange
 $\lambda_{\max}$ 484 nm
509 nm Schulter
m.p. > 147° C zers.

IX (aus 1,2-Dimethyl-benz-
thiazoliumperchlorat)



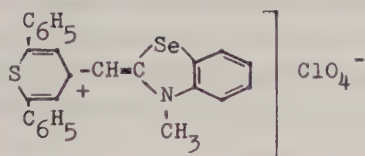
olivefarbene glänzende
Kriställchen
in Eisessig rot
 $\lambda_{\max}$ 532 nm
m.p. > 276° C zers.

X (aus 1-Aethyl-2-methyl-
benzselenazoliumjodid)



bronzefarbene glänzende
Kriställchen
in Eisessig blaustichig rot
 $\lambda_{\max}$ 544 nm
m.p. 268-270° C zers.

XI (aus 1,2-Dimethyl-benz-selenazoliumperchlorat)

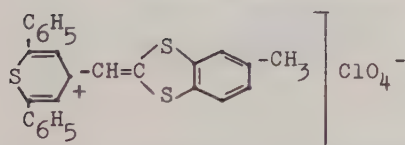


olivefarbene Kriställchen
in Eisessig bläustichig rot

$\lambda_{\max}$ 542 nm

m.p. 298° C zers.

XII (aus 2,5-Dimethyl-benz-dithiylumperchlorat)



violette Kriställchen mit
bronzefarbenem Glanz

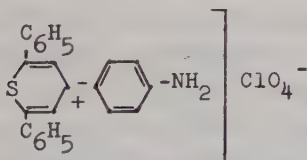
in Eisessig violett

$\lambda_{\max}$ 577 nm

m.p. 258-260° C zers.

Ueberraschenderweise gelang die Darstellung des 4-(p-Aminophenyl)-2,6-diphenyl-thiopyryliumperchlorates durch Kondensation aus den beiden Komponenten. Beim entsprechenden Pyryliumsalz gelingt es nicht auf diese Weise zu einem analysenreinen Produkt zu gelangen, wie schon von R. Wizinger und K.H. Henkel ¹⁸⁾ festgestellt wurde

XIII



olivegrüne glänzende
Kriställchen

in Eisessig rotviolett

$\lambda_{\max}$ 518 nm

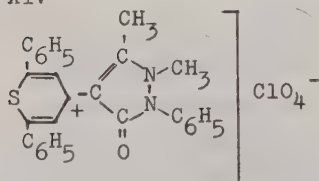
m.p. 112° C sintern

238,5-239,5° C zers.

Die Kondensation mit Antipyrin lässt sich normal in Eisessig unter Zusatz von Natriumacetat durchführen, doch gibt es hier noch eine zweite Methode: Suspendiert man das 2,6-Diphenyl-thiopyryliumperchlorat in etwas kaltem Chloroform und gibt einen Ueberschuss festes Antipyrin zu, so lösen sich die

beiden Ausgangsprodukte unter Rotfärbung des Chloroforms. Versetzt man die Lösung mit Aether, so erhält man das Kondensationsprodukt in praktisch quantitativer Ausbeute bezogen auf das Thiopyryliumsalz. Diese Ausbeute zeigt, dass der Luftsauerstoff das Dehydrierungsmittel ist. Warum die Reaktion in Chloroform soviel besser vor sich geht, ist uns einstweilen unerklärlich.

XIV



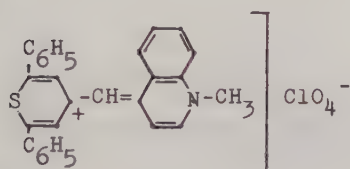
orange glänzende Kriställchen
in Eisessig orange
 $\lambda_{\max}$ 462 nm
m.p. 284-286° C zers.

Reagenzglasversuche haben ergeben, dass diese Methode z.B. auch bei der Kondensation mit Anilin und Pyrazolon anwendbar ist.

Um noch einige Ausblicke auf die weiteren Kondensationsmöglichkeiten zu erhalten, wollten wir das Thiopyryliumsalz auch mit dem 9-Methyl-xanthyliumperchlorat kondensieren. In Eisessig gelang die Reaktion nicht infolge der schon erwähnten Konkurrenz durch das Lösungsmittel, die zum symmetrischen Monomethin führt. In Methanol erhielten wir ein Produkt, das sich nach Analyse und Spektrum eindeutig als das symmetrische Monomethin des 2,6-Diphenyl-thiopyryliumperchlorates herausstellte. Ob zuerst das unsymmetrische Monomethin gebildet wird und dann der Xanthyliumrest durch ein weiteres Molekül Thiopyryliumsalz verdrängt wird, lässt sich nicht sagen, da während der Reaktion keine ungewöhnliche Farbänderung auftritt. Der Farbumschlag von Gelb über Grün nach Blau dürfte bei einem gelb löslichen Ausgangsprodukt ja zu erwarten sein. (Für die Daten des symmetrischen Monomethins sei auf die Besprechung der symmetrischen Methine und auf den experimentellen Teil verwiesen.)

Eine genauere Untersuchung wäre aber nötig, um Aussagen machen zu können, ob es sich bei dieser Reaktion um eine Einzelerrscheinung handelt oder nicht. In der Chinoliniumreihe tritt sie auf jeden Fall nicht auf, wie qualitative Untersuchungen ergeben haben. So erhält man z.B. in Methanol unter Zusatz von Triäthylamin mit 1,4-Dimethyl-chinoliniumperchlorat:

XV

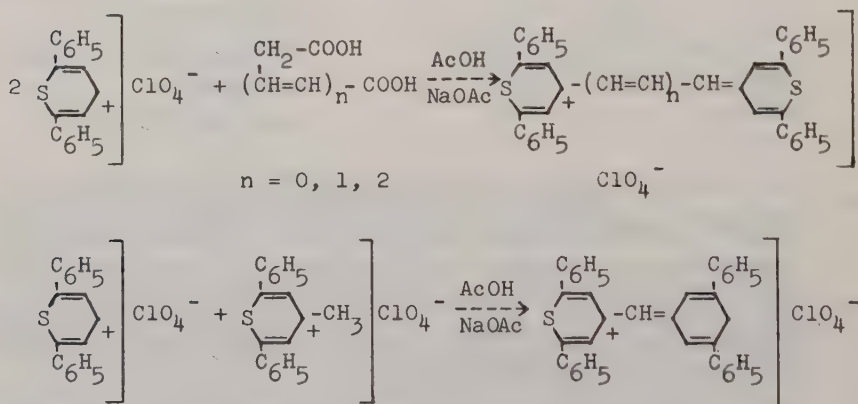


bronzefarbene glänzende
Kriställchen
in Eisessig rotviolett
 λ_{max} 546 nm
m.p. > 205° C zers.

Mit diesen Beispielen mussten wir uns leider aus zeitlichen Gründen begnügen, doch darf nach diesen positiven Befunden erwartet werden, dass man auch noch in anderen Fällen durch dehydrierende Kondensation zu neuen Farbsalzen wird gelangen können. Die Prüfung dieser Vermutung muss einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

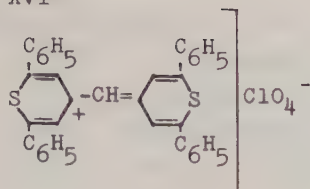
Die zwei ersten Glieder der symmetrischen Methine der *g*-Thiopyryliumreihe wurden schon von R. Wizinger und P. Ulrich⁴⁾ dargestellt. Das Monomethin erhielten sie durch Kondensation von 4-Methyl-2,6-diphenyl-thiopyryliumperchlorat mit 2,6-Diphenyl-1-thio-pyron-4, das Trimethin aus dem 4-Methyl-thiopyryliumsalz und Orthoameisensäureäthylester. Uns interessierte nun, ob es möglich ist in dieser Reihe über das Trimethin hinauszukommen. Nach der üblichen Methode durch Umsatz von 4-Methyl-2,6-diphenyl-thiopyryliumperchlorat mit Malondialdehyddianilidhydrochlorid wollten wir zum symmetrischen Pentamethin gelangen. Doch zeigte es sich bald, dass es auf diese Weise unmöglich war zu einem einigermaßen sauberen Produkt zu kommen. Es entstanden in der Hauptsache das Mono- und Trimethin neben relativ wenig Pentamethin. Wir griffen daher auf die

schon auf Seite 13 erwähnte von R. Wizinger und H. v. Tobel²⁰⁾ verwendete Reaktion zur Darstellung symmetrischer Methine zurück. Der Umsatz von 2,6-Diphenyl-thiopyryliumperchlorat mit ungesättigten Dicarbonsäuren gelang dann auch in den von uns untersuchten drei Fällen, nämlich mit Malonsäure, Glutaconsäure und Piperylendicarbonsäure. Für das Monomethin ergab sich durch die Möglichkeit das 2,6-Diphenyl-thiopyryliumperchlorat verwenden zu können ausserdem noch eine weitere Darstellungsweise.



Dass uns die analysenreine Darstellung des Pentamethins nicht gelang, lag weniger an der Herstellungsart als an der Temperaturempfindlichkeit des Methins. Dieses ist in den meisten Lösungsmitteln ausserordentlich schwer löslich und nur durch längeres Erwärmen vollständig in Lösung zu bringen. Dabei zersetzt sich das Produkt aber teilweise. Eine Reinigung auf der Säule (Kieselgel, Alox) kommt nicht in Frage, da als Fließmittel nur solche wie Eisessig und Essigsäureanhydrid in Frage kommen. Darin ist aber der Kieselgel bzw. Alox so "gut" löslich, dass eine Analyse unmöglich wird. Es blieb uns deshalb nichts anderes übrig, als uns mit einer qualitativen Beschreibung zu begnügen:

XVI



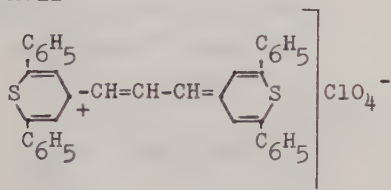
grüne glänzende Kriställchen

in Eisessig blau

λ_{max} 627 nm

m.p. 267-269° C zers.

XVII



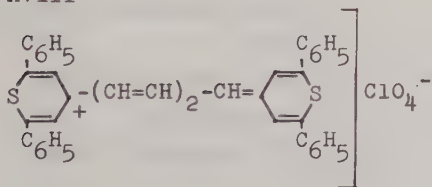
grüne glänzende Kriställchen

in Eisessig grün

λ_{max} 755 nm

m.p. > 306° C zers.

XVIII



bronzefarbene glänzende Kriställchen

in Eisessig grünstichig gelb

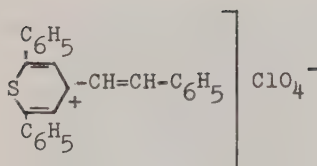
λ_{max} 879 nm

m.p. 234-235° C zers.

Auf die Darstellung des Heptamethins wurde vorläufig verzichtet, da die Heptatriendicarbonsäure nicht leicht zugänglich ist und der Weg über den Glutacondialdehyddianilidhydrobromid bzw. das Pyridindinitrochlorbenzol versagte.

Nun mehr wendeten wir uns der Darstellung der Monostyryl-thiopyryliumsalze und den Kondensationsprodukten aus 2,6-Diphenyl-thiopyryliumperchlorat bzw. 2,6-Diphenyl-1-thiopyron-4 mit unsymmetrischen Aethylenen zu und kondensierten auch noch mit zwei tertiären, aromatischen Aminen. Folgende Produkte wurden gefasst:

XIX



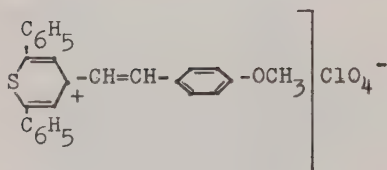
rote glänzende Kriställ-
chen

in Eisessig gelb

λ_{max} 440 nm

m.p. 200-202° C zers.

XX



bronzefarbene metallisch

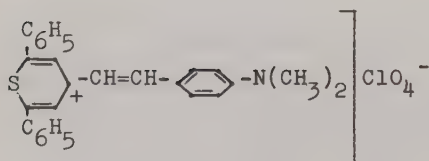
glänzende Kriställchen

in Eisessig rot

λ_{max} 516 nm

m.p. 225-226° C zers.

XXI



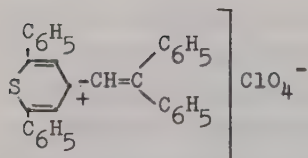
grüne glänzende Kriställ-
chen

in Eisessig blaugrün

λ_{max} 675 nm

m.p. 252-254° C zers.

XXII



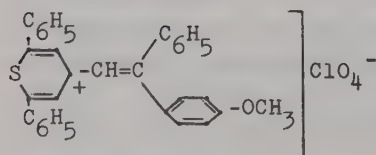
orange Kriställchen

in Eisessig gelb

λ_{max} 452 nm

m.p. > 219° C zers.

XXIII



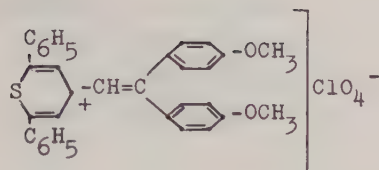
grün glänzende Kriställchen

in Eisessig rot

λ_{max} 520 nm

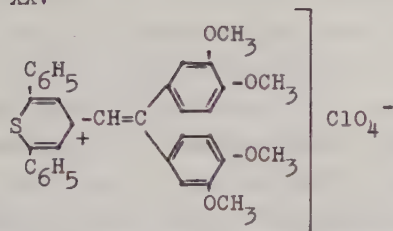
m.p. > 164° C zers.

XXIV



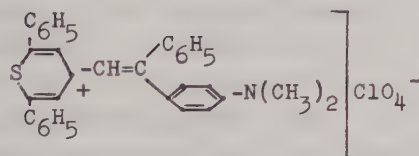
grünschimmernde Kriställchen
in Eisessig rotviolett
 λ_{max} 547 nm
m.p. 146-148° C zers.

XXV



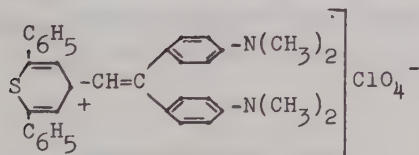
grüne Kriställchen mit
gelbem Glanz
in Eisessig violett
 λ_{max} 570 nm
m.p. 228-230° C zers.

XXVI



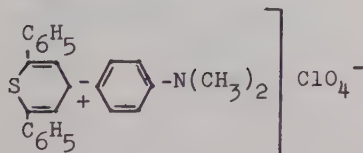
messingglänzende Kriställchen
in Eisessig grün
 λ_{max} 694 nm
m.p. 250-252° C zers.

XXVII



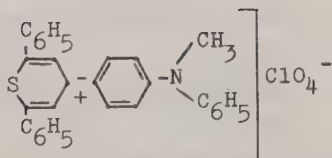
rote glänzende Kriställchen
in Eisessig blaugrün
 λ_{max} 685 nm
m.p. 272-273° C zers.

XXVIII



grüne glänzende Kriställchen
in Eisessig blau
 λ_{max} 582 nm
m.p. 264-266° C zers.

XXIX



dunkelgrüne Kriställchen

in Eisessig blau

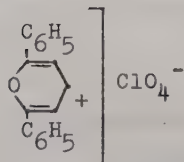
 $\lambda_{\max}$ 576 nm

m.p. 226-227° C zers.

Um nun später Vergleichsmöglichkeiten mit den entsprechenden Pyrylium- und N-Methyl-pyridiniumsalzen zu haben, mussten wir die noch fehlenden Verbindungen herstellen und die schon bekannten nacharbeiten, da in einigen Fällen kein Spektrum aufgenommen worden ist oder in anderen das Lösungsmittel nicht mit dem unseren (Eisessig) übereinstimmte. Verschiedentlich zeigte es sich auch, dass die Maxima der früher aufgenommenen Spektren von unseren Messungen abwichen. Für Angaben über die Autoren der schon früher hergestellten Farbsalze sei auf den experimentellen Teil verwiesen.

Die Farbsalze aus 2,6-Diphenyl-pyron-4 wie dann auch aus 4,6-Diphenyl-pyron-2 und α , α' -Diphenyl-aethylen und ebenso die entsprechenden N-Methyl-pyridiniumperchlorate konnten wir nicht in analysenreiner Form fassen, da die Produkte leicht unter Abspaltung von Perchlorsäure ins Allen übergehen. Fügt man aber beim Umkristallisieren Perchlorsäure zu, so wird diese offensichtlich ins Kristallgitter eingeschlossen, denn die Analyse ergibt einen zu hohen Chlorgehalt. Wir begnügten uns deshalb in diesen Fällen mit einem qualitativen Spektrum.

XXX



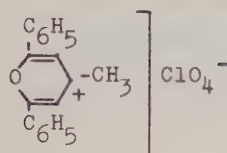
gelbe Kriställchen

in Eisessig gelb

 $\lambda_{\max}$ 402 nm

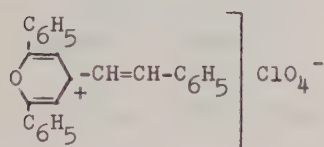
m.p. 226-228° C zers.

XXXI



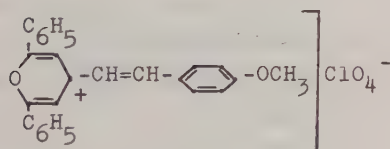
gelbe Kriställchen
in Eisessig gelb
 λ_{max} 390 nm
m.p. > 273° C zers.

XXXII



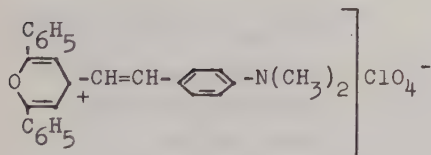
orange Kriställchen
in Eisessig gelb
 λ_{max} 425 nm
m.p. 272-273° C zers.

XXXIII



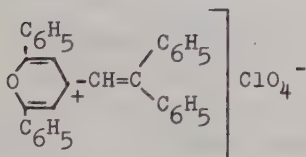
rote glänzende Kriställ-
chen
in Eisessig orange
 λ_{max} 493 nm
m.p. 285-287° C zers.

XXXIV



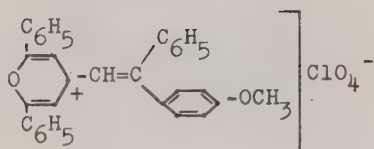
grüne Kriställchen mit
gelbem Glanz
in Eisessig blau
 λ_{max} 638 nm
m.p. 290-292° C zers.

XXXV



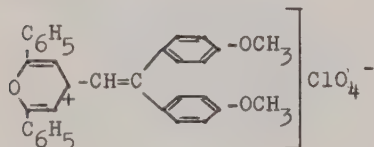
orange Kriställchen
in Eisessig gelb
 λ_{max} 431 nm
m.p. 241-243° C zers.

XXXVI



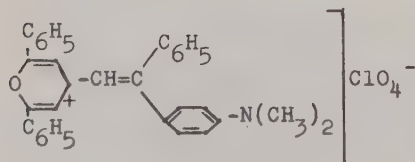
rote Kriställchen
in Eisessig orange
 λ_{max} 497 nm
m.p. 273-275° C zers.

XXXVII



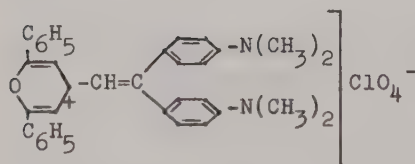
rote Kriställchen
in Eisessig orangerot
 λ_{max} 518 nm
m.p. > 234° C zers.

XXXVIII



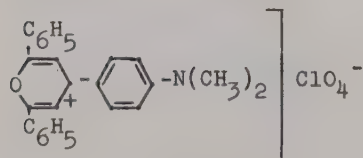
grüne metallisch glänzen-
de Kriställchen
in Eisessig grünstichig
blau
 λ_{max} 649 nm
m.p. 301-302° C zers.

XXXIX



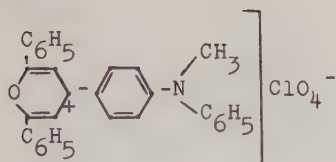
violette glänzende Kris-
tällchen
in Eisessig blau
 λ_{max} 642 nm
m.p. 299-300° C zers.

XL



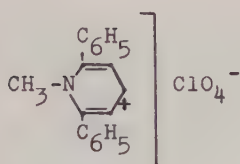
olive Kriställchen
in Eisessig rotviolett
 λ_{max} 542 nm
m.p. > 300° C

XL I



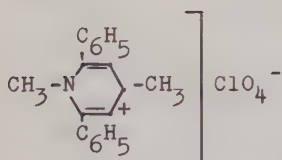
rotviolette Kriställchen
in Eisessig rotviolett
 λ_{max} 536 nm
m.p. > 300° C

XLII



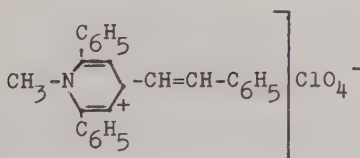
weisse Kriställchen
in Eisessig farblos
 λ_{max} 301 nm
m.p. 222-223° C zers.

XLIII



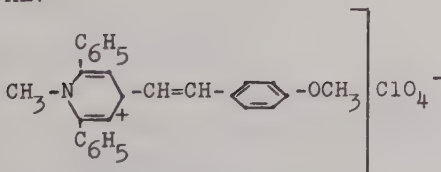
weisse Kriställchen
in Eisessig farblos
 λ_{max} 293 nm
m.p. 243-245° C zers.

XLIV



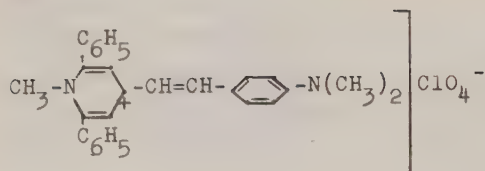
gelbe Kriställchen
in Eisessig blass gelb
 λ_{max} 351 nm
m.p. 256-258° C zers.

XLV



gelbe Kriställchen
in Eisessig gelb
 λ_{max} 393 nm
m.p. 254-256° C zers.

XLVI



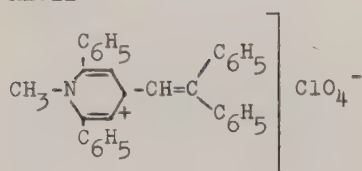
braune glänzende Kriställchen

in Eisessig orangerot

λ_{max} 484 nm

m.p. 246-248° C zers.

XLVII



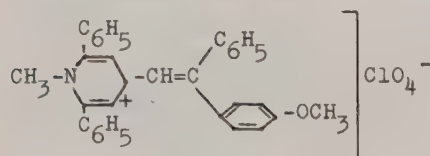
blass gelbe Kriställchen

in Eisessig blass gelb

λ_{max} 364 nm

m.p. > 200° C zers.

XLVIII



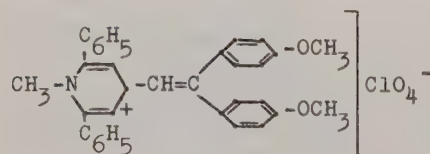
gelbe Kriställchen

in Eisessig gelb

λ_{max} 393 nm

m.p. > 135° C zers.

XLIX



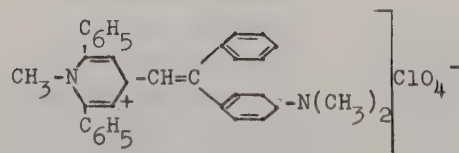
gelbe Kriställchen

in Eisessig gelb

λ_{max} 411 nm

m.p. 224-226° C zers.

L



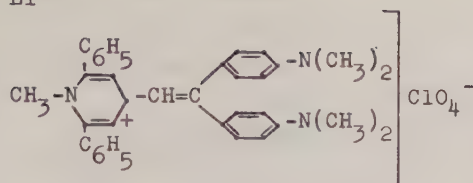
orange Kriställchen

in Eisessig blaustichig
rot

λ_{max} 495 nm

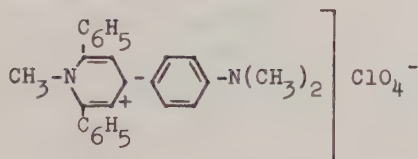
m.p. > 210° C zers.

LI



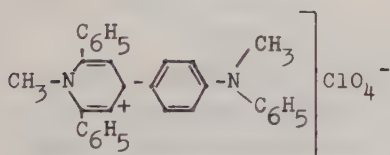
rotbraune glänzende
Kriställchen
in Eisessig blaustichig
rot
 λ_{max} 495 nm
m.p. 225,5-226,5° C zers.

LII



braunorange Kriställchen
in Eisessig gelb
 λ_{max} 437 nm
m.p. 270-272 nm

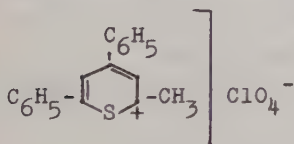
LIII



orange Kriställchen
in Eisessig gelb
 λ_{max} 433 nm
m.p. 175-177° C zers.

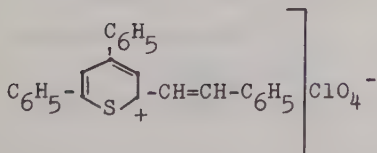
Als Letztes stellten wir nun noch die entsprechenden Verbindungen der α -Reihe her.

LIV



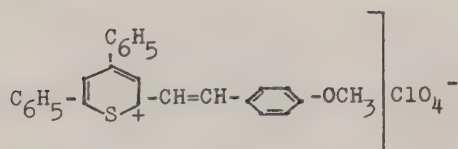
gelbe Kriställchen
in Eisessig blass gelb
 λ_{max} 364 nm
m.p. 257-258° C zers.

LV



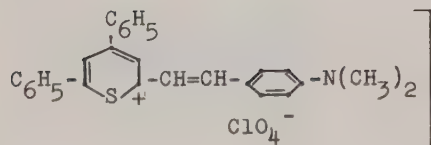
rote Kriställchen
in Eisessig gelb
 λ_{max} 467 nm
m.p. 108-109° C zers.

LVI



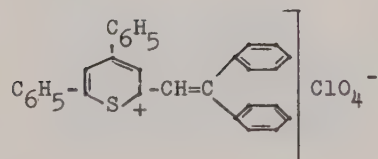
violette Kriställchen mit
gelbem Glanz
in Eisessig blaustichig
rot
 λ_{max} 520 nm
m.p. > 225° C zers.

LVII



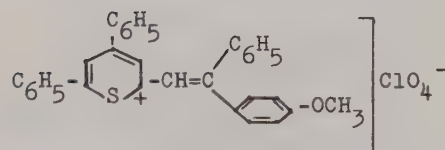
violette Kriställchen
in Eisessig grün
 λ_{max} 680 nm
m.p. 273-275° C zers.

LVIII



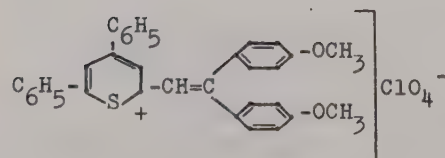
orange, glänzende Kris-
tällchen
in Eisessig orange
 λ_{max} 477 nm
m.p. 256-258° C zers.

LIX



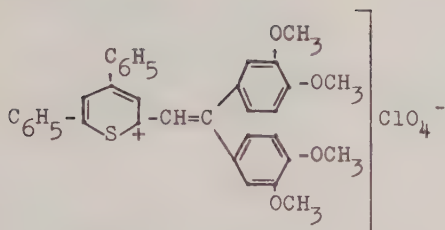
messingfarbene glänzende
Kriställchen
in Eisessig blaustichig
rot
 λ_{max} 507 nm
m.p. 215-216° C zers.

LX



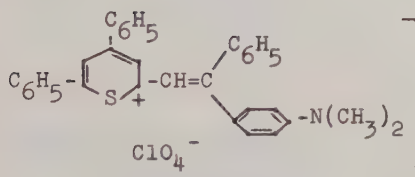
violette Kriställchen
mit gelbem Glanz
in Eisessig rotviolett
 λ_{max} 542 nm
m.p. 190-191° C zers.

LXI



violette Kriställchen
mit gelbgrünem Glanz
in Eisessig blauviolett
 λ_{max} 562 nm
m.p. 239-241° C zers.

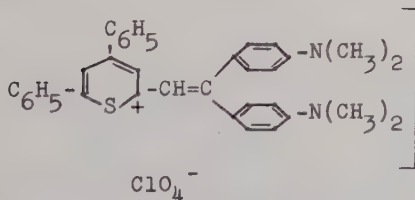
LXII



rote glänzende Kriställchen
in Eisessig grün
 λ_{max} 690 nm
m.p. 276-277° C zers.

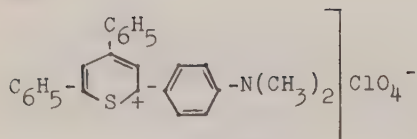
Trotz vieler Bemühungen gelang es nicht das 2-(β,β' -Bis-p-dimethylanilino-vinyl)-4,6-diphenyl-thiopyryliumperchlorat analysenrein zu fassen. Es war nicht möglich das Monosalz dieser Verbindung in festem Zustand zu isolieren, immer ergab die Analyse einen zu hohen Chlorgehalt, was darauf hinweist, dass daneben noch das Di- eventuell sogar noch Trisalz vorhanden war. In basischem Milieu umzukristallisieren kommt wegen der Empfindlichkeit des Thiopyryliumrings nicht in Frage.

LXIII



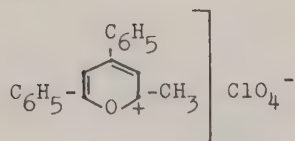
violette Kriställchen
in Eisessig blaugrün
 λ_{max} 684 nm
m.p. > 152° C zers.

LXIV



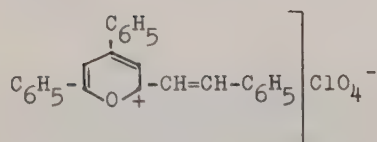
violette Kriställchen
in Eisessig blau
 λ_{max} 607 nm
m.p. 283-284° C zers.

LXV



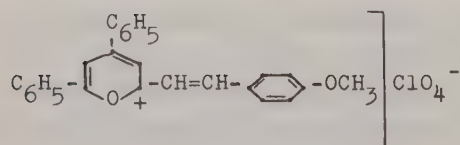
gelbe Kriställchen
in Eisessig blass gelb
 λ_{max} 371 nm
m.p. 265-267° C zers.

LXVI



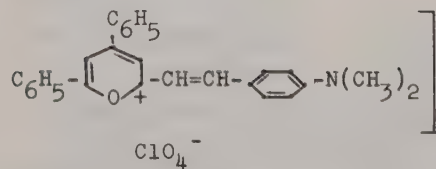
orangerote Kriställchen
in Eisessig gelb
 λ_{max} 457 nm
m.p. 187-189° C zers.

LXVII



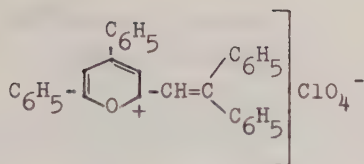
rote Kriställchen
in Eisessig rot
 λ_{max} 508 nm
m.p. 233-235° C zers.

LXVIII



bronzefarbene Kriställchen
in Eisessig blaugrün
 λ_{max} 650 nm
m.p. 291-293° C zers.

LXIX



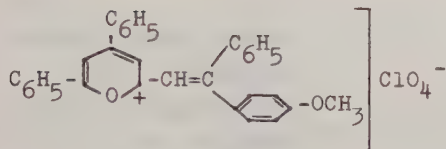
orange glänzende Kriställchen

in Eisessig gelb

λ_{max} 472 nm

m.p. 264-265° C zers.

LXX



rotbraune Kriställchen

mit grünlichem Glanz

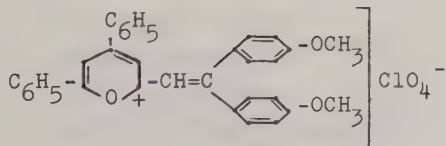
in Eisessig bläustichig

rot

λ_{max} 512 nm

m.p. 256-258° C zers.

LXXI



rotbraune glänzende

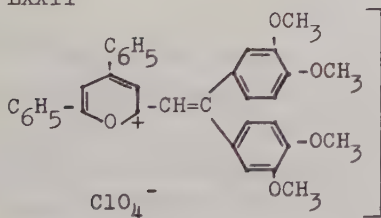
Kriställchen

in Eisessig rotviolett

λ_{max} 536 nm

m.p. 215-216° C zers.

LXXII



bronzefarbene glänzende

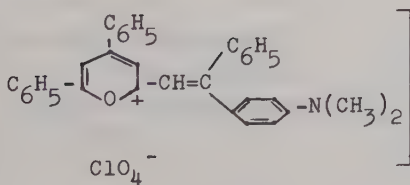
Kriställchen

in Eisessig rotviolett

λ_{max} 554 nm

m.p. 242-243° C zers.

LXXIII



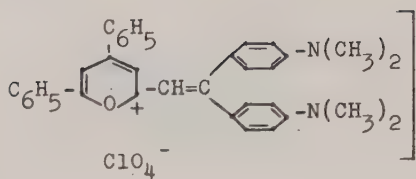
braune Kriställchen

in Eisessig grün

λ_{max} 656 nm

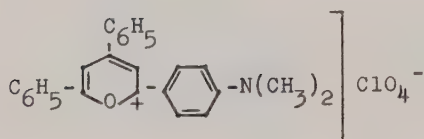
m.p. > 283° C zers.

LXXIV



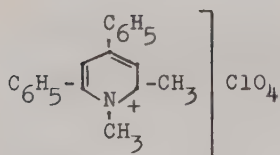
violette Kriställchen
in Eisessig blau
 λ_{max} 660 nm
m.p. 262-263° C zers.

LXXV



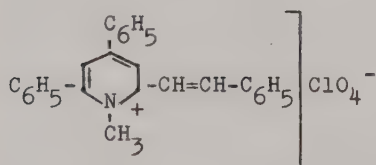
grüne glänzende Kriställchen
in Eisessig rotviolett
 λ_{max} 563 nm
m.p. > 300° C

LXXVI



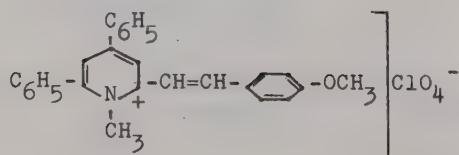
weisse Kriställchen
in Eisessig farblos
 λ_{max} 293 nm
m.p. > 189° C zers.

LXXVII



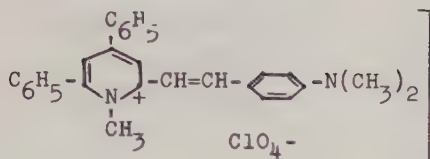
weisse Kriställchen
in Eisessig sehr blass
gelb
 λ_{max} 353 nm
m.p. 202-204° C zers.

LXXVIII



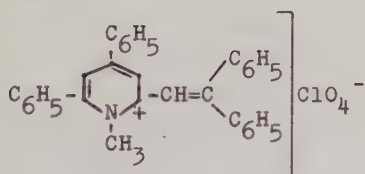
gelbe Kriställchen
in Eisessig blass gelb
 λ_{max} 382 nm
m.p. 250-252° C zers.

LXXIX



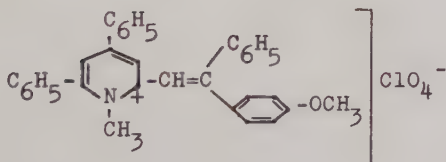
rote Kriställchen
in Eisessig orange
 λ_{max} 460 nm
m.p. 250-251° C zers.

LXXX



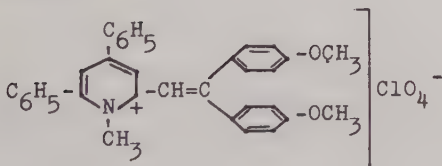
blass gelbe Kriställchen
in Eisessig blass gelb
 λ_{max} 366 nm
m.p. 190-191° C zers.

LXXXI



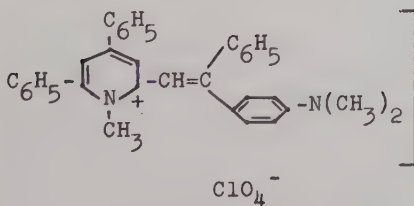
gelbe Kriställchen
in Eisessig gelb
 λ_{max} 389 nm
m.p. 212-213° C zers.

LXXXII



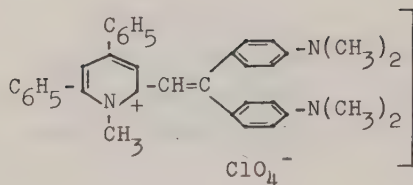
gelbe Kriställchen
in Eisessig gelb
 λ_{max} 406 nm
m.p. 182-184° C zers.

LXXXIII



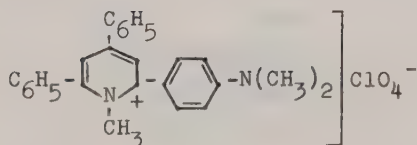
rote Kriställchen
in Eisessig orangerot
 λ_{max} 467 nm
m.p. > 138° C zers.

LXXXIV



rote Kriställchen
in Eisessig orangerot
 λ_{max} 481 nm
m.p. > 234° C zers.

LXXXV



orange Kriställchen
in Eisessig gelb
 λ_{max} 427 nm
m.p. 216-218° C zers.

Konstitution

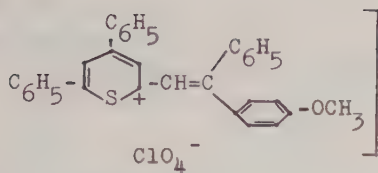
und

Farbe

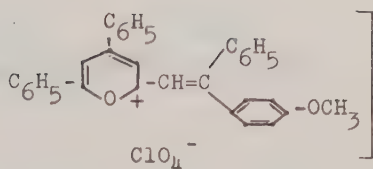
Es soll nun versucht werden, wie weit sich aus dem vorliegenden Material empirische Regeln ableiten lassen, welche es gestatten, die hier herrschenden Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe in einfacher Weise zusammenzufassen. Darüber hinaus soll geprüft werden, ob sich diese empirischen Regeln beim gegenwärtigen Stand der Erkenntnis in überzeugender Weise theoretisch deuten lassen.

Während die Wellenlänge von Spektrallinien bekanntlich auf Bruchteile einer Ångströmeinheit gemessen werden können, ist die Ermittlung der Maxima der Bandenspektren von Farbstofflösungen auch mit den besten Spektrophotometern ganz wesentlich ungenauer. Die Hauptfehlerquelle ist der Umstand, dass das eintretende Lichtbündel relativ breit ist. Im energiereichen UV kann der Spalt ziemlich eng gemacht werden. Im energiearmen langwelligeren Gebiet aber muss er weiter geöffnet werden. Infolgedessen ist die Messgenauigkeit am roten Spektralende oder gar im nahen Infrarot wesentlich geringer als im UV. Im sichtbaren Gebiet dürfte die Fehlergrenze mindestens ± 2 nm betragen. Bei sehr flachen Banden muss mit einer noch grösseren Schwankungsbreite gerechnet werden. Es wäre daher unwissenschaftlich beim Vergleichen von Farbstoffreihen aus Differenzen von wenigen nm Gesetzmässigkeiten in tiefgründiger Weise ableiten zu wollen oder aus einer nicht in eine Regel passende kleine Abweichung die betreffende Regel für ungültig zu erklären. So wollen wir uns im Folgenden auf die Besprechung eindeutig in Erscheinung tretender bathochromer oder hypsochromer Effekte beschränken.

Die zu Beginn unserer Arbeit bekannten Farbsalze der Thiopyryliumreihe waren sämtlich tieferfarbig als die entsprechenden Pyryliumsalze. Es läge nahe daraus den Schluss zu ziehen, dass Thiopyryliumsalze immer tieferfarbig sind als die analogen Pyryliumsalze. Das im Laufe der vorliegenden Untersuchung neu geschaffene Material bestätigte diese Regel immer wieder - bis auf eine Ausnahme.

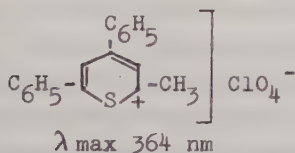


$\lambda_{\text{max}} 507 \text{ nm}$

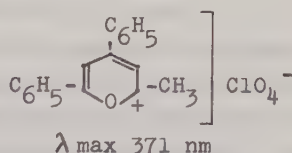


$\lambda_{\text{max}} 512 \text{ nm}$

Bei näherem Zusehen ergab sich, dass unter den schon bekannten Thiopyryliumsalzen eine weitere Ausnahme vorhanden war.



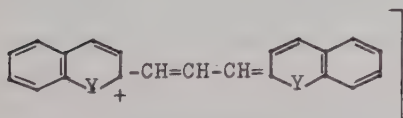
$\lambda_{\text{max}} 364 \text{ nm}$



$\lambda_{\text{max}} 371 \text{ nm}$

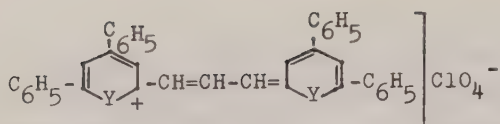
Gewiss sind die Unterschiede nicht gross (5 bzw. 7 nm). Sie fallen sogar beinahe in die Fehlergrenze. Eines aber ist sicher, die beiden Thiopyryliumsalze absorbieren bestimmt nicht bei längeren Wellen als die beiden Pyryliumsalze. Damit ist die Regel, Thiopyryliumsalze sind tieferfarbig als die entsprechenden Pyryliumsalze erschüttert.

In unserer vorsichtigen Haltung werden wir bestärkt durch frühere Erfahrungen auf dem Gebiet der Pyrylocyanine. Die ersten von R. Wizinger und O. Riester²¹⁾ dargestellten Pyrylocyanine absorbierten bei längeren Wellen als die analogen Pyridinocyanine (Der Einfachheit halber beschränken wir uns an dieser Stelle auf den Vergleich der Trimethine).



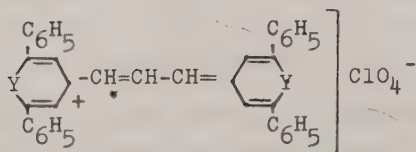
Y = -O- $\lambda_{\text{max}} 656 \text{ nm}$

Y = -N- $\lambda_{\text{max}} 607 \text{ nm}$
 CH_3



Y = -O- λ_{max} 805 nm

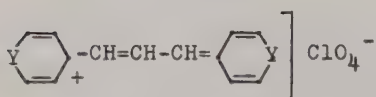
Y = -N- λ_{max} 628 nm
 CH_3



Y = -O- λ_{max} 680 nm

Y = -N- λ_{max} 642 nm
 CH_3

Dass es voreilig gewesen wäre aus diesem Befund den Schluss zu ziehen, symmetrische Pyrylocyanine sind stets tieferfarbig als symmetrische Pyridinocyanine, ergab sich bei der weiteren Bearbeitung dieser Farbstoffklasse, insbesondere der p-Cyanine. Dies sei an den wichtigsten Beispielen dargelegt.

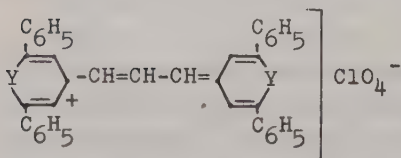


Y = -N-
 CH_3

λ_{max} 603 nm

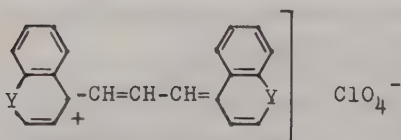
Y = -O-

λ_{max} fehlt



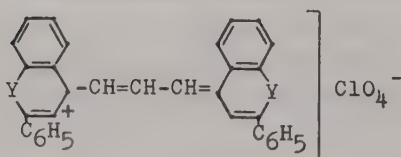
λ_{max} 642 nm

λ_{max} 680 nm



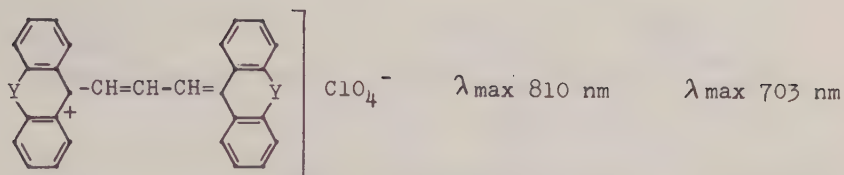
λ_{max} 706 nm

λ_{max} fehlt



λ_{max} 723 nm

λ_{max} 705 nm

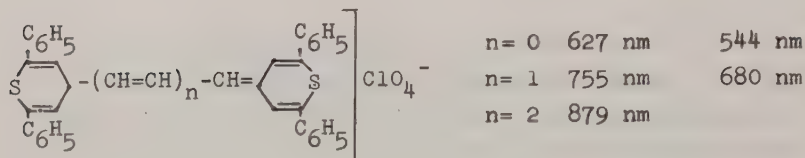
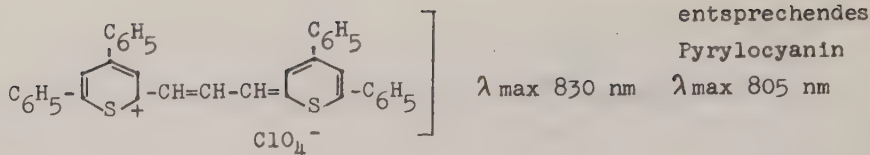


Wir entnehmen dieser Zusammenstellung, dass in der Pyridiniumreihe die Anellierung von Benzolringen in α , β -Stellung viel stärker bathochrom wirkt als die Anbringung von Phenylgruppen in den α -Stellungen. Die bathochromen Effekte beim Uebergang vom Pyridin- zum Chinolin- und Acridinfarbsalz betragen je stark 100 nm. Führen wir in das γ -Pyridinomethin vier Phenylgruppen in die α -Stellungen ein, so verschiebt sich das Maximum um rund 40 nm nach längeren Wellen und bei der Einführung von zwei Phenylgruppen in das γ -Chinolinmethin nur um 17 nm. Wie gross in der Pyryliumreihe die bathochromen Effekte der Anellierung und der Einführung von Phenylgruppen in die α -Stellungen sind, können wir nicht sagen, da die unsubstituierten Grundkörper leider noch fehlen. Die Tatsache aber, dass die Maxima des 2,6,2',6'-Tetraphenylpyrylotrimethins, des Flavylotrimethins und des Xanthylotrimethins nahe beieinander liegen, beweist, dass bei den p-Pyrylocyaninen Anellierung und Phenylie- rung nahezu gleiche bathochrome Wirkung haben.

Die starke bathochrome Wirkung der Anellierung bei den γ -Pyridinocyaninen bringt es mit sich, dass diese schliesslich die Pyrylocyanine an Farbtiefe überholen.

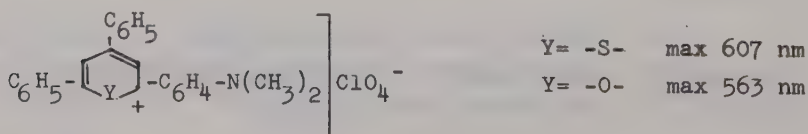
Wir sehen also, dass es nicht zulässig ist, Regeln mit Anspruch auf Allgemeingültigkeit auszusprechen, solange die unsubstituierten Grundkörper nicht bekannt und die Einflüsse der wichtigsten Substituenten und der Anellierung nicht ermittelt sind.

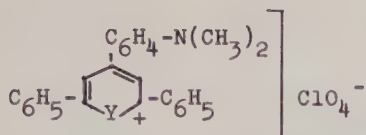
Die zu Beginn dieser Arbeit bekannten und von uns neu dargestellten symmetrischen Thiopyrylocyanine sind tieferfar- big als die entsprechenden Pyrylocyanine:



Dieser Befund passt sehr schön zu den Beobachtungen P. Ulrichs, wonach auxochromhaltige 2,4,6-Triphenylthiopyryliumsalze und zahlreiche unsymmetrische Thiopyrylomethine tieferfarbig sind als die entsprechenden Pyryliumverbindungen. Nach den Erfahrungen bei den symmetrischen Pyrylocyaninen wollen wir uns aber vor einer Verallgemeinerung hüten und begnügen uns mit der Aussage: Die bisher bekannten symmetrischen Thiopyrylocyanine, in welchen die α - bzw. γ -Stellungen durch Phenylgruppen substituiert sind, absorbieren bei längeren Wellen als die entsprechenden Pyrylocyanine und auch Pyridinocyanine. Ob diese Beziehung auch für die unsubstituierten Grundkörper und die Benzo- und Dibenzo-thiopyrylocyanine gilt, bleibt abzuwarten.

In den Dissertationen P. Ulrich und J. Dötzer (Basel 1962) ist bereits dargelegt worden, dass 2,4,6-Triarylthiopyryliumsalze tieferfarbig sind als 2,4,6-Triarylpyryliumsalze und dass in der 2,4,6-Triarylthiopyryliumreihe und in der 2,4,6-Triarylpyryliumreihe die Einführung eines Auxochromes in die p-Stellung eines α -ständigen Benzolrings stärker farbvertiefend wirkt als bei der Einführung in den γ -ständigen Benzolring z.B.

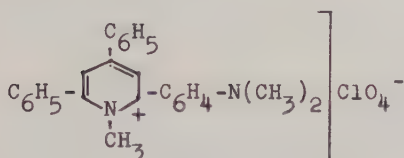




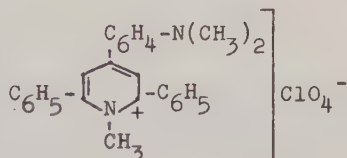
Y = -S- max 582 nm

Y = -O- max 542 nm

In der Triarylpseudopyridiniumreihe kehren sich die Verhältnisse um!



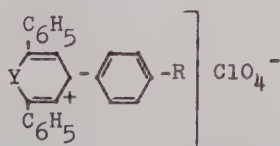
max 427 nm



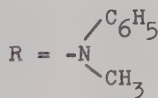
max 437 nm

In den genannten Arbeiten, besonders ausführlich in der Dissertation J. Dötzer, wurde dargelegt, dass sich diese Phaenomene unter dem Gesichtspunkt der Theorie der Inversion der Auxochrome verstehen lassen. Wir begnügen uns an dieser Stelle mit diesem kurzen Hinweis. Ueber die Inversion der Auxochrome liegt eine eingehende Abhandlung von R. Wizinger aus dem Jahre 1961 vor²²⁾. Wir dürfen es wohl unterlassen, diese Theorie hier nochmals darzulegen.

Noch kurz erwähnt seien die Farbsalze mit der Phenylmethyaminogruppe als Auxochrom.



R = -N(CH₃)₂



Y = -S- 582 nm

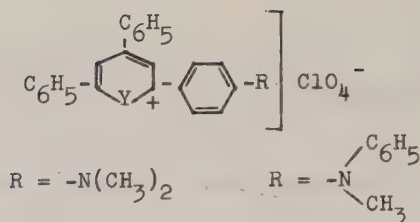
576 nm

Y = -O- 542 nm

536 nm

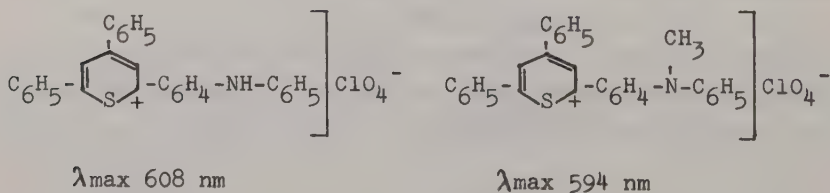
Y = -N(CH₃)₂ 437 nm

433 nm

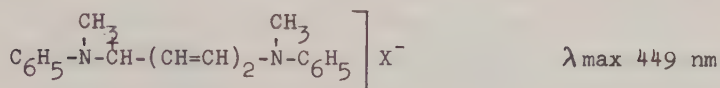
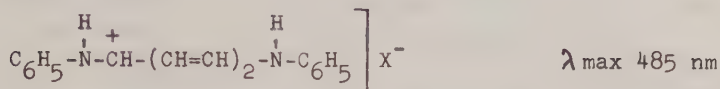


$\text{Y} = \text{S}^+$	607 nm	594 nm
$\text{Y} = \text{O}^+$	563 nm	557 nm
$\text{Y} = -\text{N}(\text{CH}_3)_2$	427 nm	417 nm

Auch hier sind die Thiopyrylium- und Pyryliumsalze mit dem Auxochrom im α -ständigen Benzolkern tieferfarbig als die γ -Isomeren und für die Pyridiniumsalze gilt wiederum das Umgekehrte. Dies passt also in die Regel. Auffallend ist aber, dass alle diese Farbsalze ihr Maximum bei etwas kürzeren Wellen zeigen als die entsprechenden Farbsalze mit der Dimethylamino- gruppe als Auxochrom. Die Phenylaminogruppe wirkt bekanntlich stärker farbvertiefend als die Dimethylaminogruppe. Es sei nur erinnert an Kristallviolett und Anilinblau. Nun hat sich gezeigt, dass die Phenylmethylaminogruppe in der Mehrzahl der Fälle etwas weniger bathochrom wirkt als die Phenylaminogruppe. U. Heidrich bringt in seiner Dissertation ²³⁾ eine Reihe von Beispielen z.B.

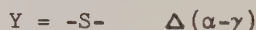


Ferner sei aufgeführt ein Beispiel aus der Reihe der symmetrischen Cyanine.



Die Einführung der Methylgruppe wirkt hier hypsochrom, während die Dimethylaminogruppe stärker bathochrom wirkt als die Monomethylaminogruppe. Es ist denkbar, dass die Phenylmethylaminogruppe infolge der sterischen Hinderung durch die Methylgruppe sich weniger an der Resonanz beteiligen kann als die Phenylaminogruppe, doch ist bei diesem bequemen Rückschluss Vorsicht geboten. Es ist nämlich bisher nicht genügend beachtet worden, dass die farbvertiefende Wirkung eines Auxochromes nicht immer mit dessen basizitätsverstärkendem Einfluss parallel geht. Die Phenylaminogruppe ist weniger basisch als die Dimethylaminogruppe, wirkt aber stärker bathochrom. Die CH_3 -S-Gruppe wirkt weniger basizitätsverstärkend als die CH_3 -O-Gruppe oder gar als die Dimethylaminogruppe, dabei wirkt sie in den Triphenylcarbeniumsalzen fast ebenso farbvertiefend wie die Dimethylaminogruppe. Solange dieses bisher vernachlässigte wichtige Problem nicht aufgeklärt ist, ist es verfrüht eine Deutung für die eigenartige Wirkung der Phenylmethylaminogruppe auszusprechen.

Gehen wir nun über zur Betrachtung der unsymmetrischen Diphenylthiopyrylocyanine. Wir beginnen mit den Styrylverbindungen und stellen sie den entsprechenden Pyrylium- und Pyridiniumsalzen gegenüber:

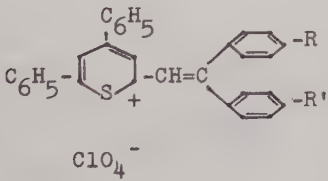
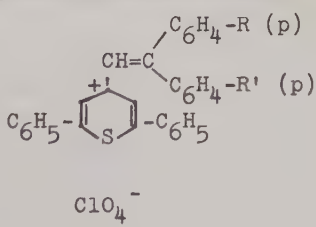


- 53

Zunächst stellen wir rein empirisch fest, dass wiederum die Thiopyrylium- und Pyryliumfarbsalze der α -Reihe tieferfarbig sind als diejenigen der γ -Reihe, und dass bei den Pyridiniumsalzen wiederum das Umgekehrte eintritt.

Durch Vergleich mit den Triarylverbindungen lässt sich die bathochrome Wirkung der Vinylengruppe ermitteln. In der vorstehenden Tabelle sind die Maxima der Triarylverbindungen in Klammern angegeben. Die Grösse des Vinylensprungs nimmt mit dem basischen Charakter der Auxochrome zu. Bei den Dimethylaminoverbindungen der Thiopyrylium- und Pyryliumreihe bewegt sich der Vinylensprung zwischen 73 und 96 nm in der Pyridiniumreihe beträgt er rund 30 bzw. 50 nm.

Ein einigermaßen abgerundetes Tatsachenmaterial steht uns auf dem Gebiet der Diarylvinyl-thiopyrylium-, -pyrylium- und -pyridiniumfarbsalze zur Verfügung. Diese Farbsalze unterscheiden sich von den eben behandelten Styrylverbindungen durch Einführung eines zweiten Benzolrings mit oder ohne Auxochrome am Ende der Seitenkette. Einen Ueberblick über die Thiopyryliumreihe vermittelt uns die nachfolgende Zusammenstellung.

			$\Delta(\alpha-\gamma)$
R = -H R' = -H	477 nm	452 nm	+ 25
R = -H R' = -OCH ₃	507 nm	520 nm	- 13
R = -OCH ₃ R' = -OCH ₃	542 nm	547 nm	- 5

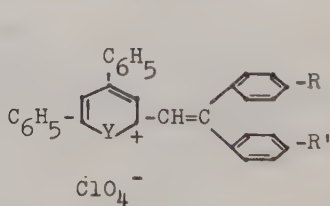
Bis-3,4-di-methoxy-	562 nm	570 nm	- 8
---------------------	--------	--------	-----

R = -H	690 nm	694 nm	- 4
R' = -N(CH ₃) ₂			

R = -N(CH ₃) ₂	684 nm	685 nm	- 1
R' = -N(CH ₃) ₂			

Hier stellen wir - wir dürfen wohl sagen zu unserer Ueberraschung - fest, dass mit Ausnahme des Anfangsgliedes die Verbindungen der γ -Reihe bei längeren Wellen absorbieren wie diejenigen der α -Reihe. Die bathochromen Effekte in der γ -Reihe sind allerdings gering, fallen zum Teil sogar in den Bereich der Fehlergrenze. Auf jeden Fall kann hier aber nicht mehr wie bisher davon die Rede sein, dass die α -Reihe bei längeren Wellen absorbiert als die γ -Reihe.

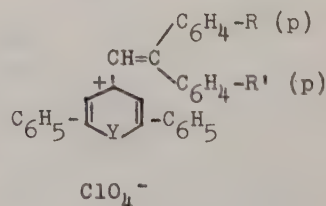
Die Pyrylium- und Pyridiniumfarbstoffe passen dagegen wieder in den gewohnten Rahmen.



Y = -O-

R = -H	472 nm
R' = -H	

R = -H	512 nm
R' = -OCH ₃	



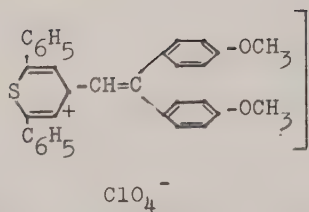
Y = -O- $\Delta(\alpha-\gamma)$

431 nm	+ 41
--------	------

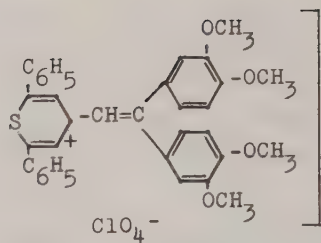
497 nm	+ 15
--------	------

R = -OCH ₃ R' = -OCH ₃	536 nm	518 nm	+ 18
R = -H R' = -N(CH ₃) ₂	656 nm	649 nm	+ 7
R = -N(CH ₃) ₂ R' = -N(CH ₃) ₂	660 nm	642 nm	+ 18
	Y = -N- CH ₃	Y = -N- CH ₃	Δ(α-γ)
R = -H R' = -H	366 nm	364 nm	+ 2
R = -H R' = -OCH ₃	389 nm	393 nm	- 4
R = -OCH ₃ R' = -OCH ₃	406 nm	411 nm	- 5
R = -H R' = -N(CH ₃) ₂	467 nm	495 nm	- 28
R = -N(CH ₃) ₂ R' = -N(CH ₃) ₂	481 nm	495 nm	- 14

Bevor auf diese, auf den ersten Blick etwas verwirrenden Beziehungen eingegangen wird, seien die Farbsalze mit der Veratrylgruppe (3,4-Dimethoxyphenylgruppe) aus der Reihe herausgehoben. Wir vergleichen sie mit den Dianisylverbindungen:

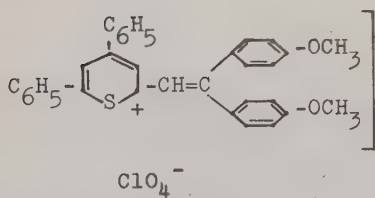


547 nm

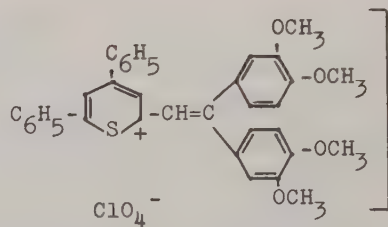


570 nm

+ 23

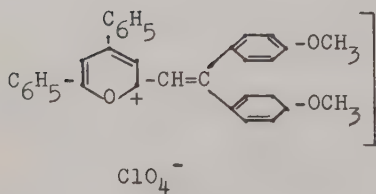


542 nm

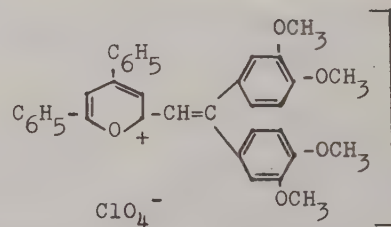


562 nm

+ 20



536 nm



554 nm

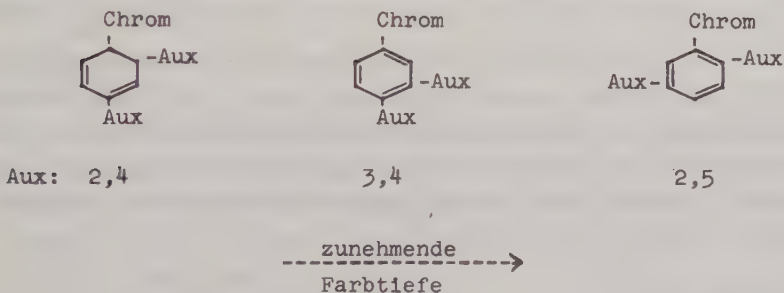
+ 18

Die zusätzlichen Methoxygruppen üben einen bathochromen Effekt von 18-23 nm aus. Diese Methoxygruppen stehen in m-Stellung zum Chromophor. Ihre Wirkung lässt sich also nach der üblichen Mesomeriebetrachtung gar nicht verstehen. Solche farbvertiefenden Effekte m-ständiger Auxochrome kann man in zahlreichen Fällen beobachten. Wohl die meisten Farbenchemiker haben sich darüber keine Gedanken gemacht. Es erschien so selbstverständlich, dass ein neu hinzukommendes Auxochrom die Farbe vertieft, dass man nicht darüber nachgrübelte, ob diese

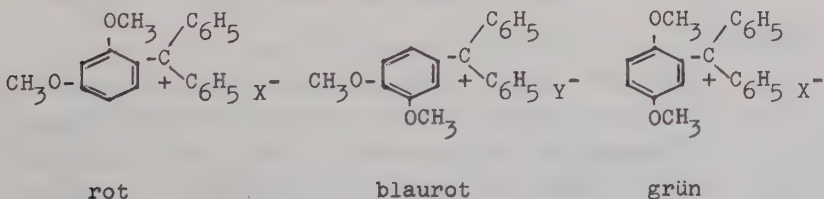
- 57

Wirkung beim heutigen Stand der Theorie überhaupt verständlich sei.

Wir haben es hier mit Beispielen zum Verteilungssatz der Auxochrome zu tun. Der Verteilungssatz der Auxochrome wurde von Hugo Kauffmann entdeckt. In den Jahren zwischen 1906 und 1920 veröffentlichte dieser originelle Forscher eine Reihe von Arbeiten zu diesem Thema. Der Verteilungssatz der Auxochrome sagt folgendes aus: Befinden sich an einem Benzolring ein Chromophor und zwei Auxochrome, so vertieft sich die Farbe in der Reihenfolge:



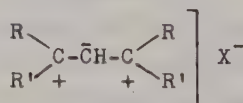
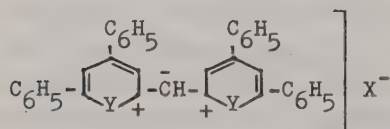
Kauffmann belegte seine Behauptung mit Beispielen aus der Reihe der Nitrokörper, sym. Tetramethoxyazokörper, der Kondensationsprodukte von 2,4-, 3,4-, 2,5-Dimethoxybenzaldehyden mit methylenaktiven Verbindungen und besonders eindrucksvoll aus der Reihe der Halochromierfarben ungesättigter Polymethoxyketone und Polymethoxytriphenylcarbinole. Nur folgendes Beispiel sei herausgegriffen:



Kauffmanns Arbeiten fanden nicht die gebührende Anerkennung und wurden fast völlig vergessen. 1925 erkannte R. Wizinger (Habilitationsschrift Bonn 1927, Ders. Organische Farbstoffe, Bonn 1933, S. 49 u. 52), dass der Verteilungssatz weitreichende Bedeutung besitzt. Seit einigen Jahren ist das Gebiet am Institut für Farbenchemie der Universität Basel in systematischer Bearbeitung. Eine zusammenfassende Publikation ist im Druck (Festschrift zum 85. Geburtstag von Prof. Dr. H. de Diesbach). Es soll dieser Publikation hier nicht vorgegriffen werden. Es genüge der Hinweis, dass der Verteilungssatz der Auxochrome nach einer Erweiterung der Mesomerielehre ruft.

Zum Verständnis der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe bei den eben aufgezählten Styryl- und Diarylvinylenfarbsalzen ist es unerlässlich sich zu vergegenwärtigen, dass wir es hier mit unsymmetrischen Cyaninen zu tun haben, die als Kreuzungen folgender symmetrischer Muttersubstanzen anzusehen sind:

Muttersubstanzen

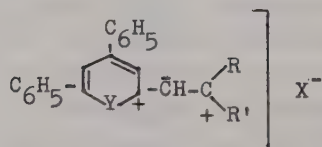


Y = -S-, -O-, -N-
 |
 CH₃

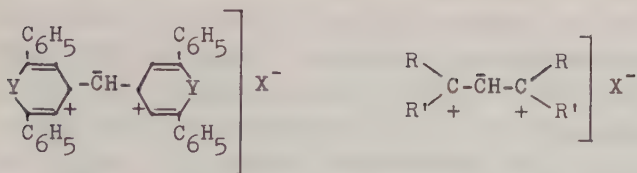
R = Aryl mit oder ohne Auxochrom

R' = H oder Aryl mit oder ohne Auxochrom

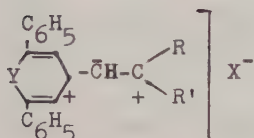
Mischtyp



Muttersubstanzen



Mischtyp

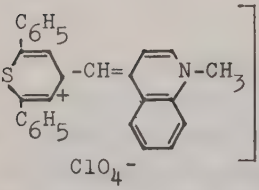
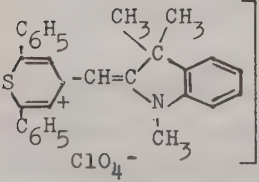
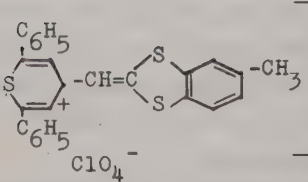
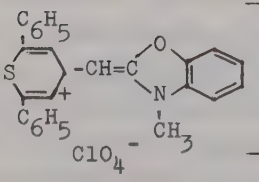


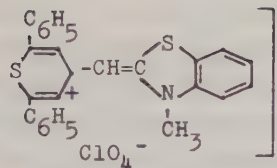
Der Anschaulichkeit halber sind hier die Formeln der extrem aufpolarisierten Zustände angegeben. Im unangeregten Grundzustand hat naturgemäss ein Ausgleich der Elektronendichte stattgefunden, für den wir einstweilen kein einfaches Symbol zur Verfügung haben.

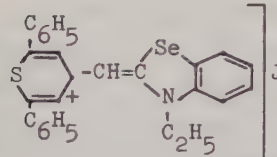
Ueber die langwelligen Maxima von unsymmetrischen Cyaninen sagt die sogenannte Mittelwertsregel L. Brooker's aus: Haben in einem unsymmetrischen Cyanin die beiden Endglieder trotz verschiedener Konstitution die gleiche Basizität, so liegt das Maximum im Mittelwert der Maxima der beiden symmetrischen Muttersubstanzen. Sind die beiden Endglieder dagegen verschieden stark basisch, so sinkt das Maximum des unsymmetrischen Cyanins unter den Mittelwert ab und zwar umsomehr, je grösser der Unterschied der Basizitäten ist.

Um das Abweichen vom Mittelwert bei unseren Styryl- und Diarylvinylenfarbsalzen quantitativ erfassen zu können, müssten wir die Maxima der symmetrischen Muttersubstanzen zur Verfügung haben. Nur relativ wenige sind aber bekannt. So würde denn eine diesbezügliche Betrachtung unbefriedigendes Stückwerk bleiben. Der Ausbau des Gebietes wäre dringend erwünscht, weil dann auch zahlreiche andere Klassen von unsymmetrischen Cyaninen der theoretischen Bearbeitung erschlossen würden.

In einer günstigeren Lage befinden wir uns wenigstens bei einem Teil der unsymmetrischen Cyanine mit einem der in der Cyaninchemie geläufigen heterocyclischen Endsysteme. In der folgenden Tabelle bedeutet A-B das unsymmetrische Cyanin, A-A das symmetrische 2,6,2',6'-Tetraphenylthiopyrylmonomethin, B-B das andere symmetrische Monomethin, A-B_{ber.} den berechneten Mittelwert, A-B_{gef.} das tatsächliche Maximum. Die Anordnung erfolgte nach fallender negativer Abweichung.

	A-A	B-B	A-B _{ber.}	A-B _{gef.}	Diff.
	627	590 ²⁴⁾	608,5	546	- 62,5
	627	434 ²⁵⁾	530,5	517	- 12,5
	627	514 ²⁶⁾	570,5	577	+ 6,5
	627	370 ²⁷⁾	498,5	509	+ 10,5

	A-A	B-B	A-B _{ber.}	A-B _{gef.}	Diff.
	627	415 ²⁸⁾	521	532	+ 11

	627	430 ²⁹⁾	528,5	544	+ 15,5
---	-----	--------------------	-------	-----	--------

Der 2,6-Diphenylthiopyryliumrest ist nur schwach basisch, genauer gesagt, er ist noch ziemlich stark acid. Der γ -Chinoliniumrest ist wesentlich stärker basisch, genauer gesagt, wesentlich weniger acid. So verstehen wir, dass die negative Abweichung beachtlich ist! - 62,5 nm. Der Trimethylindolinrest ist weniger basisch als der Chinolinrest. Die elektronische Asymmetrie ist nicht mehr so gross wie beim vorhergehenden unsymmetrischen Cyanin. So ist die geringere negative Abweichung von - 12,5 nm verständlich. Der Benzdithiopyryliumring ist wohl etwa gleich basisch oder acid wie der 2,6-Diphenylthiopyryliumring (leider fehlen Basizitätsmessungen praktisch völlig), damit steht im Einklang, dass das Maximum fast mit dem Mittelwert zusammenfällt. Allerdings ist hier eine von der Theorie nicht vorhersehbare positive Abweichung vom Mittelwert festzustellen. Gewiss ist sie noch gering (+ 6,5 nm), fällt sie doch fast in die Fehlergrenze, aber in den folgenden Beispielen werden die positiven Abweichungen immer deutlicher. Sie können nicht mehr wegdiskutiert werden. Dies umso weniger als solche positiven Abweichungen - darunter wesentlich stärkere - schon in anderen Cyaninreihen angetroffen wurden ¹⁾ Eine wirklich überzeugende Erklärung für die positiven Abweichungen liegt noch nicht vor. Brocker hat seine Mittelwerts-

regel mit so vielen schönen Beispielen belegt, dass es schwer fällt zu glauben, dass diese Ausnahmen die Regel für falsch erweisen sollen. Beim gegenwärtigen Stand der Dinge erscheint es geboten die Frage zu stellen, ob nicht die Mittelwertsbeziehungen durch Einflüsse überlagert werden können, deren Natur uns noch nicht bekannt ist. Diesen Einflüssen auf den Grund zu gehen, wäre eine wichtige Aufgabe.

Die Zielsetzung der vorliegenden Untersuchung war zunächst eine präparative. Durch die Synthese des 2,6-Diphenylthiopyryliumsalzes, das zu zahlreichen dehydrierenden Kondensationen befähigt ist, wurde das Gebiet der Thiopyryliumfarbstoffe weiter erschlossen. Darüber hinaus ergaben sich bei der Diskussion der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe einige wohl nicht unbedeutende Problemstellungen für kommende Untersuchungen. Mögen diese bald ihre Bearbeiter finden.

Zusammenfassung

1. Durch Dehydrieren von 2,6-Diphenyl-tetrahydrothiopyran in Eisessig mit Triphenylmethylperchlorat wird das 2,6-Diphenyl-thiopyryliumperchlorat mit befriedigender Ausbeute erhalten. Nach dem gleichen Verfahren lässt sich 2,6-Diphenyl-4-methyl-tetrahydrothiopyranol zum 2,6-Diphenyl-4-methyl-thiopyryliumperchlorat dehydrieren.

2. Das 2,6-Diphenyl-thiopyryliumperchlorat ist in hervorragendem Masse zur dehydrierenden Kondensation mit methyl- bzw. methylenaktiven Verbindungen geeignet. Damit sind neuartige Cyanine und Merocyanine zugänglich geworden. Die Darstellung mehrerer derartiger Verbindungen wird beschrieben.

3. Durch Kondensation von 4-Methyl-2,6-diphenyl-thiopyryliumperchlorat bzw. dem 2-Methyl-4,6-diphenyl-thiopyryliumperchlorat mit aromatischen Aldehyden werden einige Styrylsalze hergestellt. Die entsprechenden Pyrylium- und N-Methylpyridiniumfarbstoffe werden, soweit sie noch unbekannt sind ebenfalls synthetisiert, die anderen zum Zweck der Aufnahme eines quantitativen Spektrums nachgearbeitet.

4. Der Umsatz von 2,6-Diphenyl-1-thio-pyran-4 mit unsymmetrischen Diarylaethylenen in Phosphoroxychlorid führt zu einigen neuen γ -Diarylvinylenthio-pyryliumfarbstoffen. Die entsprechenden in 2-Stellung substituierten Verbindungen werden ebenfalls dargestellt. Ausserdem werden, soweit sie noch nicht bekannt waren die entsprechenden Pyrylium- und N-Methylpyridiniumfarbstoffe dargestellt.

5. Es wird versucht, bei dem nun zur Verfügung stehenden neuen Thiopyryliumsalzen und ihren Pyrylium- und Pyridiniumanalogen die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe zu deuten. Es gelingt die Aufstellung einiger einfacher empirischer Regeln für bestimmte Gruppen. Die theoretische Erklärung gelingt nur teilweise; es werden einzelne neue Problemstellungen aufgewiesen.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen

Schmelzpunkt

Die Zersetzung von Farbstoffperchloraten beim Erhitzen ist abhängig von der Menge, der Geschwindigkeit des Erhitzens und von der Art des Schmelzpunktsapparates. Die angegebenen Schmelzpunkte sind daher in den meisten Fällen nicht mit Sicherheit reproduzierbar und es ist deshalb darauf zu verzichten die angegebenen Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte als zuverlässige Konstante für das betreffende Salz anzusehen.

Kristall-form und -farbe

Die Kristallform ist oft abhängig von der Art und Weise wie beim Umkristallisieren vorgegangen wird. Wir haben deshalb auf die Angabe der Form verzichtet. Da die Farbe der Kristalle auch von deren Form und Grösse abhängig ist, sind die angegebenen Farben mit der gebotenen Vorsicht zu betrachten.

Umkristallisieren

Beim Umkristallisieren aus zwei Lösungsmitteln wie Essigsäureanhydrid und Aether kann man prinzipiell nach zwei Methoden vorgehen:

1. Man löst das Salz in Essigsäureanhydrid, giesst die Lösung in einen Zylinder und überschichtet vorsichtig mit Aether. Nach einigen Tagen erhält man auf diese Weise schöne grosse Kristalle, welche aber im allgemeinen nicht sehr rein sind.

Ein in den meisten Fällen sehr reines Produkt erhält man nach der folgenden Methode.

2. Das Salz wird in möglichst wenig Essigsäureanhydrid gelöst (es darf aber beim Abkühlen nicht ausfallen), filtriert und unter Rühren (Magnetrührer) tropfenweise mit Aether versetzt. Dabei muss allerdings darauf geachtet werden, dass man nicht zuviel Aether zugibt, besonders

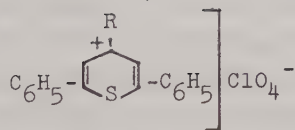
wenn die Verunreinigung ebenfalls aetherunlöslich ist. Die anfallenden Kristalle sind wohl sehr klein, aber in den meisten Fällen nach zwei- bis dreimaligem Umkristallisieren analysenrein.

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Schmelzpunktsapparat nach Dr. Tottoli gemessen.

Die Spektren wurden, wenn nichts anderes angegeben, in Eisessig auf einem Beckmann DK-2 von Frl. Seiler aufgenommen, der an dieser Stelle dafür bestens gedankt sei.

Die Analysen wurden in verdankenswerter Weise in den Laboratorien der Ciba und Sandoz ausgeführt.

Gedankt sei auch der Ciba Aktiengesellschaft, die diese Arbeit in apparativer Hinsicht und durch Chemikalien unterstützte; ebenso hat sie die Abschrift dieser Arbeit übernommen.



a) Dibenzalacetone

Nach A.I. Vogel: practical organic chemistry p. 717, Third Edition 1959, Verlag: Longmans, Green and Co. Ltd., London; durch Kondensation von Aceton mit 2 Mol Benzaldehyd in alkalischer Lösung.

b) 2,6-Diphenyl-tetrahydro-1-thio-pyron-4

Nach F. Arndt Ber. deutsch. chem. Ges. 58 1637 (1925) mit einigen Abänderungen.

50 g wasserfreies Natriumacetat und danach 50 g reines Dibenzalacetone werden in 550 ml siedendem, 90%-igem Methanol gelöst. Unter Kochen am Rückfluss leitet man während sieben Stunden Schwefelwasserstoff ein. Die abgekühlte Lösung wird unter heftigem Rühren mit etwa dem doppelten Volumen Wasser versetzt und noch ca. drei Stunden weitergerührt. Die körnige Masse wird nun abgenutscht, gut mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Umkristallisieren aus Aether. Ausbeute: 85-90%
Smp. 114° C

c) Amalgamiertes Zink

Nach A.I. Vogel: practical organic chemistry p. 198, Third Edition 1959, Verlag: Longmans, Green and Co. Ltd., London

d) 2,6-Diphenyl-tetrahydrothiopyran

Zu 100 g amalgamierter Zinkwolle werden 250 ml konz. Salzsäure und 30 g in 250 ml heissem Aethanol gelöstes 2,6-Diphenyl-tetrahydro-1-thio-pyron-4 gegeben. Das Gemisch wird zum Sieden erhitzt und solange Salzsäuregas eingeleitet bis sich fast alles Zink gelöst hat. Das Reaktionsprodukt scheidet sich aus der heissen Lösung als gelbes Oel ab. Nun kühlt man die rötlich gefärbte Lösung auf 5-10° C ab, wobei sich das Oel zu einer gelben Masse ver-

festigt. Nach dem Abfiltrieren wird der Rückstand in Aether aufgenommen und durch nochmaliges Filtrieren das eventuell noch vorhandene Zink abgetrennt. Zum Schluss wird die aetherische Lösung gut mit Wasser gewaschen, dann über Natriumsulfat getrocknet und am Vakuum zur Trockne eingedampft. Umkristallisieren aus Methanol. Ausbeute: 91% weisse Kriställchen.

Smp. 94-95° C

e) 2,6-Diphenyl-thiopyryliumperchlorat

2,54 g 2,6-Diphenyl-tetrahydrothiopyran und 15 g Triphenylchlormethan werden in 150 ml Eisessig suspendiert. Dazu gibt man 12 g 70%-ige Perchlorsäure und erhitzt das Gemisch während einer Stunde am Rückfluss. Nach dem Abkühlen wird am Vakuum auf ca. 40 ml eingengt. Die Temperatur sollte dabei möglichst niedrig gehalten werden (ca. 45-50° C), da bei zu starkem Erhitzen Explosionsgefahr besteht. Zum Rückstand wird unter intensivem Rühren langsam 250 ml Aether gegeben. Dann wird noch eine halbe Stunde weitergerührt, abfiltriert und gut mit Aether gewaschen. Das gut getrocknete Produkt wird im Soxhlet während 24 Stunden mit Aether, dann weitere 24 Stunden mit Schwefelkohlenstoff behandelt und schliesslich im Vakuum getrocknet. Für die meisten Reaktionen ist das 2,6-Diphenyl-thiopyryliumperchlorat nun genügend rein. Umkristallisieren: In Methylenchlorid lösen und das Lösungsmittel durch Ueberleiten von CO₂ langsam verdampfen. Ausbeute: 80% (nach Behandeln im Soxhlet), gelbe Kriställchen.

Smp. 186-188° C zers.

Mit gelber Farbe schwer löslich in: Wasser

Mit gelber Farbe löslich in: Aethanol, Aceton und Eisessig

Mit orange-gelber Farbe löslich in: Pyridin

Mit gelber Farbe löslich in: konz. Schwefelsäure

Spektrum

Maxima: 251 nm ($\log \epsilon = 4,256$), 404 nm ($\log \epsilon = 4,154$)

$C_{17}H_{13}O_4ClS$ MG: 348,8

berechnet: C 58,54 H 3,76 S 9,19%

gefunden : C 58,5 H 4,0 S 9,3 %

4-Methyl-2,6-diphenyl-thiopyryliumperchlorat

II

4-Methyl-4-hydroxy-2,6-diphenyl-tetrahydro-thiopyran

Zu einem Gramm Magnesium und 40 ml Aether werden unter Rühren 6 g Methyljodid zugetropft. Nach Ende der Reaktion wird noch eine halbe Stunde am Rückfluss gekocht. Dann wird eine Lösung von 5 g 2,6-Diphenyl-tetrahydro-1-thiopyron-4 in 50 ml abs. Benzol zugetropft und zum Schluss mit 50 ml abs. Benzol nachgespült. Noch vier Stunden unter Rückfluss kochen, vorsichtig mit Eis zersetzen und mit verdünnter Salzsäure ansäuern. Die benzolisch-aetherische Schicht abtrennen, mit Natriumthiosulfatlösung, dann noch viermal mit Wasser waschen und über Natriumsulfat trocknen. Das zurückbleibende Oel verfestigt sich nach einiger Zeit und ist zur Weiterverarbeitung genügend rein. Ausbeute: 95%

4-Methyl-2,6-diphenyl-thiopyryliumperchlorat

Darstellung analog No. I aus 2,84 g 4-Methyl-4-hydroxy-2,6-diphenyl-tetrahydro-thiopyran.

Umkristallisieren aus Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen 70%-iger Perchlorsäure. Ausbeute: 95% (nach dem Behandeln im Soxhlet) gelbe Kriställchen

Smp. 231-232° C zers.

Spektrum

Maxima: 263 nm ($\log \epsilon = 4,388$), 395 nm ($\log \epsilon = 4,251$)

Minima: 330 nm ($\log \epsilon = 3,46$)

Identisch mit dem nach P. Ulrich Diss. Basel 1954 aus 2,6-Diphenyl-1-thiopyron-4 und Methylmagnesiumjodid dargestellten Präparat.

[4-(2,6-Diphenyl-thiopyran)] [2-(1,3-indandion)]-merocyanin III

0,35 g 2,6-Diphenyl-thiopyryliumperchlorat, 0,15 g Indandion und 0,08 g wasserfreies Natriumacetat werden in 10 ml Eisessig eine Stunde am Rückfluss erhitzt. Schon während des Erhitzens fällt ein Teil des Reaktionsproduktes aus. Ueber Nacht stehen lassen, abfiltrieren und im Vakuum trocknen. Umkristallisieren aus Benzol. Ausbeute 63% orange Kriställchen

Smp. 304-305° C

Unlöslich in Wasser

Mit goldgelber Farbe löslich in: Benzol, Aether, Aethanol, Aceton, Eisessig und Pyridin.

Mit oranger Farbe löslich in konz. Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser goldgelb.

Spektrum

Maxima: 251 nm ($\log \epsilon = 4,474$), 345 nm ($\log \epsilon = 4,132$)
479 nm ($\log \epsilon = 4,778$)

Minima: 299 nm ($\log \epsilon = 3,778$), 392 nm ($\log \epsilon = 3,72$)

$C_{26}H_{16}O_2S$ MG: 392,5

berechnet: C 79,56 H 4,11 S 8,17%

gefunden : C 79,6 H 4,4 S 8,2 %

[4-(2,6-Diphenyl-thiopyran)] [4-(1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-5)]-merocyanin IV

Darstellung analog No. III aus 0,18 g 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5

Umkristallisieren aus Essigsäureaethylester. Ausbeute 70% bordeaux-rote Kriställchen

Smp. 238-238,5° C

Unlöslich in Wasser

Mit roter Farbe löslich in Benzol, Aether, Aethanol, Aceton, Eisessig und Pyridin

Mit gelber Farbe löslich in konz. Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser rot.

Spektrum

Maxima: 250 nm ($\log \epsilon = 4,397$), 345 nm ($\log \epsilon = 4,132$)

421 nm ($\log \epsilon = 4,334$), Schulter 485 nm ($\log \epsilon = 4,200$)

Minima: 300 nm ($\log \epsilon = 3,716$), 371 nm ($\log \epsilon = 4,066$)

$C_{27}H_{20}ON_2S$ MG: 420,5

berechnet: C 77,11 H 4,80 S 7,63%

gefunden : C 77,2 H 4,8 S 7,4 %

[4-(2,6-Diphenyl-thiopyran)] [5-(2,4,6-triketo-hexahydro- V
pyrimidin)]-merocyanin

Darstellung analog No. III aus 0,13g Barbitursäure

Umkristallisieren aus Dimethylformamid. Ausbeute: 62 %

orange Kriställchen

Smp. > 300° C

Unlöslich in Wasser

Mit gelber Farbe sehr schwer löslich in: Benzol, Aether,
Aethanol, Aceton, Eisessig, Pyridin und konz. Schwefelsäure

Spektrum (in Dimethylformamid)

Maxima: 267 nm ($\log \epsilon = 4,354$), 342 nm ($\log \epsilon = 4,095$)

456 nm ($\log \epsilon = 4,526$)

Minima: 312 nm ($\log \epsilon = 3,896$), 387 nm ($\log \epsilon = 3,738$)

$C_{21}H_{14}O_3N_2S$ MG 374,4

berechnet: C 67,37 H 3,77 S 8,56%

gefunden : C 67,1 H 3,7 S 8,8 %

[4-(2,6-Diphenyl-thiopyran)][4-(2-mercapto-5-keto-thia- VI
zol)]-merocyanin

Darstellung analog No. III aus 0,13 g Rhodanin

Umkristallisieren aus Dimethylformamid. Ausbeute: 63%

rote Kriställchen

Smp. > 285° C zers.

Unlöslich in Wasser

Mit orangeroter Farbe sehr schwer löslich in: Benzol, Aether,
Aethanol, Aceton, Eisessig und Pyridin.

Mit gelber Farbe löslich in konz. Schwefelsäure,

auf Zusatz von Wasser orangerot

Spektrum (in Dimethylformamid)

Maxima: 266 nm ($\log \epsilon = 4,379$), 465 nm ($\log \epsilon = 4,52$)

Minima: 350 nm ($\log \epsilon = 3,627$)

$C_{20}H_{13}ONS_3$ MG: 379,5

berechnet: C 63,30 H 3,45 S 25,35%

gefunden : C 62,8 H 3,5 S 25,5 %

1,3,3-Trimethyl-2-formoxim-indoleniniumperchlorat

Nach R. Kuhn, A. Winterstein, G. Balser Ber. deutsch. chem.

Ges. 63 3182 (1930) durch Umsatz von Fischerbase mit Natriumnitrit und dann mit Perchlorsäure.

[4-(2,6-Diphenyl-thiopyrylo)][2-(1,3,3-trimethyl-dihydroindolyl)]-monomethincyaninperchlorat VII

- a) 0,35 g 2,6-Diphenyl-thiopyryliumperchlorat und 0,27 g Fischerbasenperchlorat werden in 10 ml Methanol unter Zusatz von 10 Tropfen reinem Triäthylamin während 20 Minuten am Rückfluss erhitzt. Abkühlen lassen, das Lösungsmittel am Vakuum entfernen, in Methanol aufnehmen und unter Rühren in eine mit Perchlorsäure angesäuerte Lösung von Natriumperchlorat in Wasser gießen. Nach ca. einer Stunde abfiltrieren, gut mit Wasser waschen und im Vakuum trocknen. Umkristallisieren: In Nitromethan lösen und unter Rühren langsam ein Gemisch von Äther/Benzol 1:1 zutropfen lassen. Ausbeute 70% grün glänzende Kriställchen.
- b) 0,5 g 1,3,3-Trimethyl-2-formoxim-indoleniniumperchlorat und 0,6 g 4-Methyl-2,6-diphenyl-thiopyryliumperchlorat werden unter Zusatz von 0,3 g Natriumacetat in 10 ml Essigsäureanhydrid während 30 Minuten am Rückfluss erhitzt. Abkühlen lassen, das Lösungsmittel am Vakuum entfernen, in Methanol aufnehmen und unter Rühren in eine mit Perchlorsäure angesäuerte Lösung von Natriumperchlorat in Wasser gießen. Nach ca. einer Stunde abfiltrieren, gut mit Wasser waschen und im Vakuum trocknen. Umkristallisieren: siehe unter a)
- Ausbeute: 80 %

c) Analog No. XXII aus 0,9 g Fischerbase, 20 Minuten kochen.
Ausbeute: 78 %
Smp. 223-224° C zers.
Unlöslich in Wasser.
Mit blaustichig roter Farbe löslich in: Benzol, Aethanol, Aceton, Eisessig
Mit blauroter Farbe löslich in: Pyridin
Mit gelber Farbe löslich in konz. Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser blaustichig rot.
Spektrum
Maxima: 249 nm ($\log \epsilon = 4,310$), 348 nm ($\log \epsilon = 4,046$)
517 nm ($\log \epsilon = 4,599$)
Minima: 403 nm ($\log \epsilon = 3,441$)
 $C_{29}H_{26}O_4NClS$ MG: 520,1
berechnet: C 66,97 H 5,04 S 6,17%
gefunden : C 66,8 H 5,0 S 6,5 %

1,2-Dimethyl-benzoxazoliumperchlorat

3 g 2-Methyl-benzoxazol werden mit 4 g Dimethylsulfat in 20 ml Chloroform während drei Stunden am Rückfluss erhitzt. Dann wird das Chloroform am Vakuum entfernt, Alkohol zugegeben und mit 70%-iger Perchlorsäure versetzt. Nun wird noch soviel Alkohol zugegeben, dass sich in der Hitze eine klare Lösung bildet. Beim Abkühlen kristallisiert das 1,2-Dimethyl-benzoxazoliumperchlorat aus. Umkristallisieren aus Aethanol. Ausbeute 62 % weisse Kriställchen.
Smp. 174-176° C

1,2-Dimethyl-benzselenazoliumperchlorat

1 g 2-Methyl-benzselenazol wird mit 1,5 g Dimethylsulfat in 10 ml Chloroform während drei Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Chloroform am Vakuum entfernt und der Rückstand in ca. 10 ml Aethanol aufgenommen. Nun versetzt man mit 5 ml 70%-iger Perchlorsäure, gibt bis zur beginnenden Trübung Wasser zu und lässt über Nacht im Eisschrank stehen.

Dann filtriert man ab und trocknet im Vakuum. Das Produkt ist zur weiteren Verarbeitung genügend rein. Ausbeute: 67 %
Smp. 148-152° C (Rohprodukt)

[4-(2,6-Diphenyl-thiopyrylo)][2-(1-methyl-benzoxazolyl)]- VIII
monomethincyaninperchlorat

- a) 0,35 g 2,6-Diphenyl-thiopyryliumperchlorat und 0,25 g 1,2-Dimethyl-benzoxazoliumperchlorat werden in 10 ml Eisessig unter Zusatz von 0,08 g wasserfreiem Natriumacetat während einer Stunde am Rückfluss erhitzt. Abkühlen lassen, abfiltrieren und im Vakuum trocknen. Aus der Mutterlauge kann durch Versetzen mit Aether noch weiteres Farbsalz gewonnen werden. Umkristallisieren: aus Methanol oder Essigsäureanhydrid. Ausbeute: 52% rote Kriställchen
- b) 0,9 g 2,6-Diphenyl-1-thio-pyron-4 und 0,8 g 1,2-Dimethyl-benzoxazoliumperchlorat werden während 2 Stunden in 10 ml Essigsäureanhydrid unter Rückfluss erhitzt. Ueber Nacht stehen lassen und abfiltrieren. Umkristallisieren: siehe unter a). Ausbeute: 53 %

Smp. > 147° C zers.

Unlöslich in Wasser.

Mit oranger Farbe löslich in : Aethanol, Aceton und Eisessig

Mit rotoranger Farbe löslich in Pyridin.

Mit rotoranger Farbe löslich in konz. Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser orange.

Spektrum

Maxima: 285 nm ($\log \epsilon = 4,007$), 343 nm ($\log \epsilon = 4,082$)

484 nm ($\log \epsilon = 4,712$), Schulter 509 nm ($\log \epsilon = 4,658$)

Minima: 307 nm ($\log \epsilon = 3,77$), 388 nm ($\log \epsilon = 3,483$)

$C_{26}H_{20}O_5NClS$ MG: 494,0

berechnet: N 2,84 S: 6,50 Cl 7,2%

gefunden: N 2,7 S 6,5 Cl 7,3%

[4-(2,6-Diphenyl-thiopyrylo)][2-(1-methyl-benzthiazolyl)]-monomethincyaninperchlorat

IX

- a) Darstellung analog No. VIIIA aus 0,26 g 1,2-Dimethyl-benzthiazoliumperchlorat. Ausbeute: 68%
- b) analog No. VIIIB aus 0,9 g 1,2-Dimethyl-benzthiazoliumperchlorat, 40 Minuten erhitzen. Umkristallisieren aus Methanol oder Essigsäureanhydrid. Ausbeute: 71% olive glänzende Kriställchen.

m.p. > 276° C zers.

Unlöslich in Wasser

Mit roter Farbe löslich in: Benzol, Aethanol, Aceton und Eisessig.

Mit blauroter Farbe löslich in Pyridin.

Mit gelber Farbe löslich in konz. Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser orangerot.

Spektrum

Maxima: 273 nm ($\log \epsilon = 3,924$), 296 nm ($\log \epsilon = 3,948$)

348 nm ($\log \epsilon = 4,119$), 508 nm ($\log \epsilon = 4,71$)

532 nm ($\log \epsilon = 4,691$)

Minima: 312 nm ($\log \epsilon = 3,867$), 427 nm ($\log \epsilon = 3,477$)

525 nm ($\log \epsilon = 4,687$)

$C_{26}H_{20}O_4NS_2Cl$ MG: 510,0

berechnet: C 61,2 H 3,9 N 2,7 S 12,6 Cl 7,0 %

gefunden : C 60,9 H 3,9 N 2,7 S 12,7 Cl 7,0 %

[4-(2,6-Diphenyl-thiopyrylo)][2-(1-aethyl-benzselenazolyl)]-monomethincyaninjodid

X

- a) Darstellung analog No. VIIIA aus 0,35 g 1-Aethyl-2-methyl-benzselenazoliumjodid, Ausbeute: 68 %.
- b) analog No. VIIIB aus 1,2 g 1-Aethyl-2-methyl-benzselenazoliumjodid, 30 Minuten erhitzen. Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid. Ausbeute 70 % bronzefarbene, glänzende Kriställchen.

Smp. 268-270° C zers.

Unlöslich in Wasser

Mit blaustichig roter Farbe löslich in Aethanol, Aceton, Eisessig und Pyridin.

Mit gelber Farbe löslich in konz. Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser blaustichig rot.

Spektrum

Maxima: 272 nm ($\log \epsilon = 4,723$), 353 nm ($\log \epsilon = 4,212$)

518 nm ($\log \epsilon = 4,654$), 544 nm ($\log \epsilon = 4,658$)

Minima: 408 nm ($\log \epsilon = 3,699$)

$C_{27}H_{22}NSJSe$ MG: 598,4

berechnet: N 2,34 J 21,22 S 5,35%

gefunden: N 2,7 J 20,9 S 5,6 %

[4-(2,6-Diphenyl-thiopyrilo)][2-(1-methyl-benzselenazoly)]-monomethincyaninperchlorat XI

a) Darstellung analog No. VIIIA aus 0,31 g 1,2-Dimethyl-benzselenazoliumperchlorat. Ausbeute 70 %

b) analog No. VIIIB aus 1 g 1,2-Dimethyl-benzselenazoliumperchlorat, 30 Minuten erhitzen. Umkristallisieren aus Methanol. Ausbeute 75% olivefarbene Kriställchen

Smp. > 298° C zers.

Unlöslich in Wasser

Mit blaustichig roter Farbe löslich in Aethanol, Aceton, Eisessig und Pyridin.

Mit gelber Farbe löslich in konz. Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser blaustichig rot.

Spektrum

Maxima: 272 nm ($\log \epsilon = 3,996$), 352 nm ($\log \epsilon = 4,154$),

518 nm ($\log \epsilon = 4,684$), 542 nm ($\log \epsilon = 4,68$)

Minima: 311 nm ($\log \epsilon = 3,789$), 410 nm ($\log \epsilon = 3,682$)

$C_{26}H_{20}O_4NSClSe$ MG 556,9

berechnet: C 56,07 H 3,62 N 2,52%

gefunden: C 55,6 H 3,9 N 2,6 %

[4-(2,6-Diphenyl-thiopyrylo)][2-(5-methyl-benzdithi-
ylium-1,3)]-monomethincyaninperchlorat

XII

- a) 0,28 g 2,5-Dimethyl-benzdithyliumperchlorat (wurde uns freundlicherweise von Herrn L. Soder überlassen) und 0,35 g 2,6-Diphenyl-thiopyryliumperchlorat werden in 10 ml Methanol unter Zusatz von 10 Tropfen Triäthylamin während 30 Min. am Rückfluss erhitzt. Abkühlen lassen, eventuell mit Aether versetzen und abfiltrieren. Ausbeute 50 %.
- b) 312 mg 2-Methylmercapto-5--methyl-benzdithylium-1,3-perchlorat (wurde uns freundlicherweise von Herrn L. Soder überlassen) und 362 mg 4-Methyl-2,6-diphenyl-thiopyryliumperchlorat werden in 15 ml Eisessig unter Zusatz von 0,08 g Natriumacetat während einer Stunde am Rückfluss erhitzt, abkühlen gelassen und abfiltriert. Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid. Ausbeute 59% violette Kriställchen mit bronzefarbenem Glanz

Smp. 258-260° C zers.

Unlöslich in Wasser

Mit violetter Farbe löslich in Aethanol, Aceton und Eisessig

Mit rotstichig blauer Farbe löslich in Pyridin

Mit grünstichig gelber Farbe löslich in konz. Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser violett

Spektrum

Maxima: 258 nm ($\log \epsilon = 4,31$), 392 nm ($\log \epsilon = 4,161$),
577 nm ($\log \epsilon = 4,922$)

Minima: 340 nm ($\log \epsilon = 3,602$), 456 nm ($\log \epsilon = 2,682$)

$C_{26}H_{19}O_4ClS_3$ MG: 527,1

berechnet: C 59,25 H 3,63 S 18,25%

gefunden : C 59,1 H 3,6 S 18,4 %

4-p-Anilino-2,6-diphenyl-thiopyryliumperchlorat

XIII

1 g 2,6-Diphenyl-thiopyryliumperchlorat und 5 ml Anilin werden während 45 Minuten auf 95° C erwärmt. Dann lässt man abkühlen, gibt 60 ml Aether zu und versetzt schliesslich noch vorsichtig mit 15 ml 70%-iger Perchlorsäure. Das ausfallende Gemisch von

Farbsalz und Anilinhydropерchlorat wird abfiltriert, mit Aether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zur Entfernung des Anilinhydropерchlorates wird das Produkt mehrere Male mit Wasser während jeweiligen 10 Minuten geschüttelt und das auf diese Weise gereinigte Farbsalz abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Umkristallisieren aus Methanol. Ausbeute 23 % olivegrüne glänzende Kriställchen.

Smp. 112° C sintern, $238,5 - 239,5^{\circ}$ C zers.

Unlöslich in Wasser

Mit rotvioletter Farbe löslich in Aethanol, Aceton und Eisessig.

Mit blauvioletter Farbe löslich in Pyridin

Mit gelber Farbe löslich in konz. Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser keine Farbveränderung

Spektrum

Maxima: 264 nm ($\log \epsilon = 4,327$), 394 nm ($\log \epsilon = 4,208$),
518 nm ($\log \epsilon = 4,600$)

Minima: 320 nm ($\log \epsilon = 3,556$), 434 nm ($\log \epsilon = 3,784$)

$C_{23}H_{18}O_4NClS$ MG: 439,9

berechnet: C 62,79 H 4,12 S 7,29%

gefunden : C 62,5 H 4,2 S 7,4 %

4-Antipryl-2,6-diphenyl-thiopyryliumperchlorat

XIV

a) Darstellung analog No. VIIla aus 0,19 g Antipyrin. Ausbeute 70 %.

b) 0,35 g 2,6-Diphenyl-thiopyryliumperchlorat werden in 10 ml Chloroform suspendiert und ein Ueberschuss Antipyrin zugegeben. Nun schüttelt man bis sich alles gelöst hat (ca. 2-5 Minuten) und versetzt unter Rühren tropfweise mit Aether. Das Farbsalz fällt dabei in praktisch quantitativer Ausbeute bezogen auf das Thiopyryliumsalz aus. Umkristallisieren aus Eisessig, orange glänzende Kriställchen.

Smp. $284 - 286^{\circ}$ C zers.

Unlöslich in Wasser

Mit oranger Farbe löslich in: Aethanol, Aceton, Eisessig und Pyridin

Mit hellgelber Farbe löslich in konz. Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser etwas intensiver.

Spektrum

Maxima: 260 nm ($\log \epsilon = 4,386$), 385 nm ($\log \epsilon = 4,289$),
462 nm ($\log \epsilon = 4,461$)

Minima: 305 nm ($\log \epsilon = 3,803$), 416 nm ($\log \epsilon = 4,147$)

$C_{28}H_{23}O_5N_2ClS$ MG 535,0

berechnet: C 62,86 H 4,33 S 5,99%

gefunden : C 62,9 H 4,2 S 6,3 %

[4-(2,6-Diphenyl-thiopyrylo)][4-(1-methyl-chinolinium)]- XV
monomethincyaninperchlorat

0,35 g 2,6-Diphenyl-thiopyryliumperchlorat und 0,26 g 1-Methyl-lepidiniumperchlorat werden in 5 ml Methanol unter Zusatz von 5 Tropfen Triäthylamin während 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt, abkühlen gelassen und abfiltriert. Umkristallisieren aus Eisessig. Ausbeute 65% bronzefarbene glänzende Kriställchen. Smp. > 205° C zers.

Unlöslich in Wasser

Mit rotvioletter Farbe löslich in Aethanol, Aceton, Eisessig, und Pyridin

Mit gelber Farbe löslich in konz. Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser keine Farbveränderung

Spektrum (qualitativ)

Maxima: 546 nm, 323 nm

Minima: 291 nm, 410 nm

$C_{27}H_{21}O_4NClS$ MG: 491,0

Bis-4-(2,6-diphenyl-thiopyrylo)-monomethincyaninper- XVI
chlorat

a) 52 mg Malonsäure, 349 mg 2,6-Diphenyl-thiopyryliumperchlorat und 75 mg krist. Natriumacetat werden in 5 ml Eisessig während 15 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Abkühlen lassen, abfiltrieren und im Vakuum trocknen.

Ausbeute 61%

b) 0,35 g 2,6-Diphenyl-thiopyryliumperchlorat und 0,36 g 4-Methyl-2,6-diphenyl-thiopyryliumperchlorat werden in 10 ml Eisessig unter Zusatz von 0,08 g Natriumacetat während einer Stunde am Rückfluss erhitzt. Abkühlen lassen, abfiltrieren und im Vakuum trocknen. Umkristallisieren aus Eisessig. Ausbeute 59% grüne glänzende Kriställchen.

Identisch mit dem nach P. Ulrich Diss. Basel 1954 durch Kondensation von 2,6-Diphenyl-1-thio-pyron-4 mit 4-Methyl-2,6-diphenyl-thiopyryliumperchlorat dargestellten Präparat.

Smp. 267 - 269° C zers.

Spektrum

Maxima: 260 nm ($\log \epsilon = 4,643$), 394 nm ($\log \epsilon = 4,342$),
627 nm ($\log \epsilon = 5,081$) Minima: 476 nm ($\log \epsilon = 3,05$)

$C_{35}H_{25}O_4ClS_2$ MG: 609,2

Bis-4-(2,6-diphenyl-thiopyrylo)-trimethincyaninper-
chlorat

XVII

Darstellung analog No. XVIa aus 65 mg Glutaconsäure.

Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid/Eisessig 1:1

Ausbeute 62% grüne glänzende Kriställchen

Identisch mit dem nach P. Ulrich Diss. Basel 1954 durch Kondensation von 4-Methyl-2,6-diphenyl-thiopyryliumperchlorat mit Orthoameisensäureaethylester dargestelltem Präparat.

Smp. > 306° C zers.

Spektrum

Maxima: 397 nm ($\log \epsilon = 4,017$), Schulter 694 nm ($\log \epsilon = 4,419$),
755 nm ($\log \epsilon = 5,064$)

Minima: 343 nm ($\log \epsilon = 3,408$), ca. 520 nm

$C_{37}H_{27}O_4ClS_2$ MG: 635,2

Piperylendicarbonsäure

Nach C. Grundmann Ber. deutsch. chem. Ges. 70 1148 (1937) durch Oxydation von Oxalosorbinsäure mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung.

Bis-4-(2,6-diphenyl-thiopyrylo)-pentamethincyanin-
perchlorat

XVIII

Darstellung analog No. XVIa aus 78 mg Piperylendicarbonsäure.

Reinigung

- 1) Durch wiederholtes Auswaschen mit heissem Eisessig wird das als Nebenprodukt entstandene Monomethin entfernt.
- 2) In Nitromethan lösen und unter Rühren tropfenweise mit Aether versetzen.

Ausbeute 60% bronzefarbene glänzende Kriställchen

Smp. 234 - 235° C zers.

Unlöslich in Wasser

Mit grünstichig gelber Farbe löslich in: Aceton, Aethanol, Eisessig und Pyridin.

Mit intensiv grünstichig gelber Farbe löslich in konz. Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser blau

Spektrum (in Nitromethan)

Maxima: 407 nm ($\log \epsilon = 4,334$), Schulter 795 nm ($\log \epsilon = 4,764$),
879 nm ($\log \epsilon = 5,176$)

$C_{39}H_{29}O_4ClS_2$ MG: 661,2

berechnet: C 70,84 H 4,42 S 9,70 Cl 5,36%

gefunden : C 70,8 H 4,4 S 10,3 Cl 4,9 %

4-Styryl-2,6-diphenyl-thiopyryliumperchlorat

XIX

1,45 g 4-Methyl-2,6-diphenyl-thiopyryliumperchlorat, 4 g Benzaldehyd und 4 g wasserfreies Zinkchlorid werden in 20 ml Eisessig suspendiert. Dazu gibt man noch 4 g 70%-ige Perchlorsäure und kocht während sechs Stunden am Rückfluss. Nach dem Abkühlen giesst man unter Rühren in 250 ml Aether. Nun rührt man noch eine halbe Stunde weiter, filtriert ab, wäscht gut mit Aether und trocknet im Vakuum. Umkristallisieren aus Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen 70%-iger Perchlorsäure.

Ausbeute 73% rote glänzende Kriställchen.

Smp. 200-202° C zers.

Unlöslich in Wasser

Mit oranger Farbe löslich in Pyridin

Mit gelber Farbe löslich in Aethanol, Aceton, Eisessig und konz. Schwefelsäure

Spektrum

Maxima: 266 nm ($\log \epsilon = 4,000$), 440 nm ($\log \epsilon = 4,673$)

Minima: 342 nm ($\log \epsilon = 3,494$)

$C_{25}H_{19}O_4ClS$ MG: 451,0

berechnet: C 66,57 H 4,25 S 7,11%

gefunden : C 66,7 H 4,1 S 7,1 %

4-p-Methoxystyryl-2,6-diphenyl-thiopyryliumperchlorat XX

0,55 g Anisaldehyd werden in 60 ml Eisessig gelöst und mit 5 ml 70%-iger Perchlorsäure versetzt. Unter gelindem Erwärmen gibt man in drei Portionen 1,45 g 4-Methyl-2,6-diphenyl-thiopyryliumperchlorat zu. Nun wird das Ganze während zwei Stunden am Rückfluss erhitzt. Dann lässt man über Nacht stehen, filtriert ab, wäscht mit Aether und trocknet im Vakuum. Aus der Mutterlauge kann durch Versetzen mit Aether noch weiteres Farbsalz gewonnen werden. Umkristallisieren aus Eisessig. Ausbeute 69% bronzefarbene metallisch glänzende Kriställchen. Smp. 225 - 226° C zers.

Unlöslich in Wasser

Mit roter Farbe löslich in Benzol, Aethanol, Aceton, Eisessig, Pyridin.

Mit oranger Farbe löslich in konz. Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser rot.

Spektrum

Maxima: 266 nm ($\log \epsilon = 4,291$), 411 nm ($\log \epsilon = 4,258$)
516 nm ($\log \epsilon = 4,704$)

Minima: 353 nm ($\log \epsilon = 3,511$), 440 nm ($\log \epsilon = 4,138$)

$C_{26}H_{21}O_5ClS$ MG: 481,0

berechnet: C 64,92 H 4,4 S 6,67%

gefunden : C 64,9 H 4,4 S 6,6 %

4-p-Dimethylaminostyryl-2,6-diphenyl-thiopyryliumper-
chlorat

XXI

Nach P. Ulrich Diss. Basel 1954 durch Kondensation von 4-Methyl-2,6-diphenyl-thiopyryliumperchlorat mit p-Dimethylaminobenzaldehyd.

Spektrum

Maxima: 392 nm ($\log \epsilon = 4,234$), 675 nm ($\log \epsilon = 4,886$)

Minima: 478 nm ($\log \epsilon = 2,602$)

2,6-Diphenyl-1-thio-pyron-4

Nach F. Arndt Ber. deutsch. chem. Ges. 58 1637 (1925) durch Dehydrieren des 2,6-Diphenyl-tetrahydro-1-thio-pyron-4 mit Phosphorpentachlorid. Ein reines Produkt erhält man durch wiederholtes Kochen des Rohproduktes in Methanol unter Zusatz von Aktivkohle.

4-(β,β -Diphenyl-vinyl)-2,6-diphenyl-thiopyryliumper-
chlorat

XXII

1,3 g 2,6-Diphenyl-1-thio-pyron-4 und 1,5 g Phosphorpentoxyd werden zusammen mit 30 ml Phosphoroxychlorid während 15 Min. zum Sieden erhitzt. Dann gibt man 0,9 g α, α' -Diphenylaethylen zu, spült mit 20 ml Phosphoroxychlorid nach und lässt während sieben Stunden unter Rückfluss kochen. Nun lässt man die Lösung auf Zimmertemperatur abkühlen, dampft am Vakuum das Phosphoroxychlorid ab und gibt zum Rückstand vorsichtig 30 ml Methanol. Nach Abflauen der Reaktion giesst man die Lösung unter Rühren in 500 ml wässrige Natriumperchloratlösung. Man rührt noch eine Stunde, filtriert ab und trocknet das gut gewaschene Produkt im Vakuum. Umkristallisieren: In Essigsäureanhydrid lösen und unter Rühren tropfenweise mit Aether versetzen. Ausbeute 65% orange Kriställchen.

Smp. > 219° C zers.

Unlöslich in Wasser

Mit gelber Farbe löslich in Aethanol, Aceton, Eisessig und Pyridin

Mit oranger Farbe löslich in konz. Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser gelb

Spektrum

Maxima: 270 nm ($\log \epsilon = 4,66$), 452 nm ($\log \epsilon = 4,499$)

Minima: 362 nm ($\log \epsilon = 3,825$)

$C_{31}H_{23}O_4ClS$ MG: 527,0

berechnet: C 70,65 H 4,40 S 6,09%

gefunden : C 70,3 H 4,5 S 6,2 %

4-(β -Phenyl- β' -p-methoxyphenyl-vinyl)-2,6-diphenyl-thio- XXIII
pyryliumperchlorat

Darstellung analog No. XXII aus 1,1 g α -Phenyl- α' -anisyl-aethylen, 30 Minuten kochen. Umkristallisieren: In Essigsäureanhydrid lösen und unter Rühren tropfenweise mit Aether versetzen. Ausbeute 70% grünglänzende Kriställchen.

Smp. $> 164^{\circ}C$ zers.

Unlöslich in Wasser

Mit roter Farbe löslich in Benzol, Aethanol, Aceton, Eisessig

Mit weinroter Farbe löslich in Pyridin

Mit goldgelber Farbe löslich in konz. Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser rot

Spektrum

Maxima: 270 nm ($\log \epsilon = 4,666$), 418 nm ($\log \epsilon = 4,322$),
520 nm ($\log \epsilon = 4,464$)

Minima: 340 nm ($\log \epsilon = 3,772$), 455 nm ($\log \epsilon = 4,136$)

$C_{32}H_{25}O_5ClS$ MG: 557,1

berechnet: C 68,99 H 4,52 S 5,76%

gefunden : C 68,7 H 4,3 S 5,8 %

4-(β, β' -Bis-p-methoxyphenyl-vinyl)-2,6-diphenyl-thio- XXIV
pyryliumperchlorat

Darstellung analog No. XXII aus 1,2 g α, α' -Dianisylaethylen, 20 Minuten kochen. Umkristallisieren: In Essigsäureanhydrid lösen und unter Rühren tropfenweise mit Aether versetzen. Ausbeute 70% grünschimmernde Kriställchen.

Smp. 146-148° C zers.

Unlöslich in Wasser

Mit rotvioletter Farbe löslich in Benzol, Aethanol und Eisessig

Mit weinroter Farbe löslich in Aceton und Pyridin

Mit oranger Farbe löslich in konz. Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser rotviolett

Spektrum

Maxima: 270 nm ($\log \epsilon = 4,683$), 412 nm ($\log \epsilon = 4,353$)

547 nm ($\log \epsilon = 4,555$)

Minima: 354 nm ($\log \epsilon = 3,602$), 464 nm ($\log \epsilon = 4,022$)

$C_{33}H_{27}O_6ClS$ MG: 587,1

berechnet: C 67,51 H 4,64 S 5,46%

gefunden : C 67,6 H 4,5 S 5,4 %

4-(β,β' -Bis-3,4-dimethoxyphenyl-vinyl)-2,6-diphenyl-
thiopyryliumperchlorat

XXV

Darstellung analog No. XXII aus 1,5 g α,α' -Diveratrylaethylen, 75 Minuten kochen. Umkristallisieren aus Methanol. Ausbeute 75% grüne Kriställchen mit gelbem Metallglanz.

Smp. 228-230° C zers.

Unlöslich in Wasser

Mit violetter Farbe löslich in Aethanol, Aceton und Eisessig.

Mit blauer Farbe löslich in Pyridin

Mit weinroter Farbe löslich in konz. Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser etwas heller.

Spektrum

Maxima: 249 nm ($\log \epsilon = 4,433$), 411 nm ($\log \epsilon = 4,299$),

570 nm ($\log \epsilon = 4,525$)

Minima: 344 nm ($\log \epsilon = 3,807$), 457 nm ($\log \epsilon = 4,010$)

$C_{35}H_{31}O_8ClS$ MG: 647,1

berechnet: C 65,0 H 4,8 O 19,8 S 5,0%

gefunden : C 64,8 H 4,9 O 19,4 S 5,1%

4-(β -Phenyl- β' -p-dimethylanilino-vinyl)-2,6-diphenyl- XXVI
thiopyryliumperchlorat

Darstellung analog No. XXII aus 1,1 g Dimethylaminodiphenyl-aethylen, 1 1/2 Stunden kochen. Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid. Ausbeute 74% messingglänzende Kriställchen. Smp. 250-252° C zers.

Unlöslich in Wasser

Mit grüner Farbe löslich in Aethanol, Aceton, Eisessig und Pyridin

Mit gelber Farbe löslich in konz. Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser keine Farbveränderung

Spektrum

Maxima: 485 nm ($\log \epsilon = 4,302$), 694 nm ($\log \epsilon = 4,800$)

Minima: 505 nm ($\log \epsilon = 3,235$)

$C_{33}H_{28}O_4NClS$ MG: 570,1

berechnet: C 69,5 H 5,0 N 2,5 S 5,6%

gefunden : C 69,5 H 5,0 N 2,6 S 5,9%

4-(β,β' -Bis-p-dimethylanilino-vinyl)-2,6-diphenyl- XXVII
thiopyryliumperchlorat

1,3 g 2,6-Diphenyl-1-thio-pyron-4 werden in 30 ml Phosphoroxychlorid mit 1,5 g Phosphorpentoxyd während 15 Minuten zum Sieden erhitzt, dann gibt man 1,3 g α,α' -Bis-p-dimethylanilino-aethylen zu, spült mit 20 ml Phosphoroxychlorid nach und lässt die Lösung während drei Stunden unter Rückfluss kochen. Nach dem Abkühlen wird mit 100 ml Eisessig verdünnt, vorsichtig auf Eis gegossen und mit Natriumacetat neutralisiert. Das ausgefallene Farbsalz wird nun abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Das Chlorid wird gereinigt, indem man es in Eisessig löst und mit einer gesättigten, wässrigen Natriumchloridlösung wieder ausfällt. (bronzefarbene Kriställchen)

Zur Ueberführung in das Perchlorat wird das Farbsalz in 85%-iger Ameisensäure gelöst, mit einigen Tropfen 70%-iger Perchlorsäure versetzt und mit Wasser als blaues Pulver mit rotem Oberflächenglanz gefällt. Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid.

Ausbeute 80% rote glänzende Kriställchen

Smp. 272-273° C zers.

Unlöslich in Wasser

Mit blaugrüner Farbe löslich in Aethanol, Pyridin und Eisessig

Mit blauer Farbe löslich in Aceton

Mit gelber Farbe löslich in konz. Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser keine Farbveränderung

Spektrum

Maxima: 250 nm ($\log \epsilon = 4,438$), 341 nm ($\log \epsilon = 4,132$)

391 nm ($\log \epsilon = 4,236$), 685 nm ($\log \epsilon = 4,854$)

Minima: 300 nm ($\log \epsilon = 4,041$), 472 nm ($\log \epsilon = 2,833$)

$C_{35}H_{33}O_4N_2ClS$ MG: 613,2

berechnet: C 68,55 H 5,43 S 5,23%

gefunden : C 68,6 H 5,5 S 5,4 %

4-p-Dimethylanilino-2,6-diphenyl-thiopyryliumper-
chlorat

XXVIII

a) Darstellung analog No. XXII aus 0,6 g Dimethylanilin, 20 Minuten kochen. Ausbeute 80%

b) analog No. VIIIA aus 0,12 g Dimethylanilin. Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid. Ausbeute 75% grüne glänzende Kriställchen.

Smp. 264-266° C zers.

Unlöslich in Wasser

Mit blauer Farbe löslich in Aethanol, Aceton, Eisessig, Pyridin

Mit gelber Farbe löslich in konz. Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser keine Farbveränderung.

Spektrum

Maxima: 259 nm ($\log \epsilon = 4,266$), 383 nm ($\log \epsilon = 4,183$),
582 nm ($\log \epsilon = 4,758$)

Minima: 337 nm ($\log \epsilon = 3,766$), 446 nm ($\log \epsilon = 2,982$)

$C_{25}H_{22}O_4NCIS$ MG: 468,0

berechnet: C 64,2 H 4,7 N 3,0 Cl 7,6 S 6,9%

gefunden : C 64,0 H 4,9 N 3,0 Cl 7,6 S 6,8%

4-(p-Phenyl-methyl-anilino)-2,6-diphenyl-thiopyry-
liumperchlorat

XXIX

- a) Darstellung analog No. XXII aus 0,9 g N-Methyl-diphenylamin,
1 1/2 Stunden kochen. Ausbeute 62%
- b) analog No. VIIIA aus 0,19 g N-Methyl-diphenylamin. Umkri-
stallisieren aus Methanol oder Essigsäureanhydrid.

Ausbeute 62% dunkelgrüne Kriställchen

Smp. 226-227° C. zers.

Unlöslich in Wasser

Mit blauer Farbe löslich in Aethanol, Aceton, Eisessig und
Pyridin

Mit gelber Farbe löslich in konz. Schwefelsäure, auf Zusatz
von Wasser blau

Spektrum

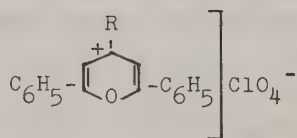
Maxima: 270 nm ($\log \epsilon = 4,216$), 292 nm ($\log \epsilon = 4,188$),
390 nm ($\log \epsilon = 4,258$), 576 nm ($\log \epsilon = 4,77$)

Minima: 335 nm ($\log \epsilon = 3,772$), 448 nm ($\log \epsilon = 2,881$)

$C_{30}H_{24}O_4NC1S$ MG: 530,0

berechnet: C 67,97 H 4,56 S 6,05%

gefunden : C 67,9 H 4,5 S 6,1 %



2,6-Diphenyl-pyryliumperchlorat

XXX

Nach K.H.Henkel Diss. Basel 1959 aus Dibenzoylpropan
Spektrum

Maxima: 277 nm ($\log \epsilon = 4,275$), 402 nm ($\log \epsilon = 4,463$)

Minima: 335 nm ($\log \epsilon = 3,408$)

4-Methyl-2,6-diphenyl-pyryliumperchlorat

XXXI

Aethylidenacetophenon

Nach M.R. Pfanner Diss. Basel 1957 durch Kondensation von Acetophenon mit Acetaldehyd und anschließender Wasserabspaltung.

4-Methyl-2,6-diphenyl-pyryliumperchlorat

Nach W. Schneider, A. Ross Ber. deutsch. chem. Ges.

55 2779 (1922) durch Kondensation von Aethylidenacetophenon mit Acetophenon und anschliessendem Ringschluss mittels Eisen-III-chlorid.

Spektrum

Maxima: 275 nm ($\log \epsilon = 4,246$), 390 nm ($\log \epsilon = 4,384$)

Minima: 327 nm ($\log \epsilon = 3,482$)

4-Styryl-2,6-diphenyl-pyryliumperchlorat

XXXII

Nach W. Dilthey, J. Fischer Ber. deutsch. chem. Ges.

57 1653 (1924) mit einigen Abänderungen

0,75 g 4-Methyl-2,6-diphenyl-pyryliumperchlorat, 2 g Benzaldehyd und 2 g wasserfreies Zinkchlorid werden in 10 ml Eisessig suspendiert. Dazu gibt man 2 g 70%-ige Perchlorsäure und kocht während sechs Stunden am Rückfluss. Nach dem Abkühlen filtriert man vom ausgeschiedenen Produkt ab. Durch Versetzen des Filtrates mit Aether kann man noch weiteres Farbsalz gewinnen. Umkristallisieren aus Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen 70%-iger Perchlorsäure. Ausbeute 72% orange Kriställchen.

Smp. $272-273^{\circ}$ C zers.

Spektrum

Maxima: 272 nm ($\log \epsilon = 4,19$), 425 nm ($\log \epsilon = 4,746$)

Minima: 320 nm ($\log \epsilon = 3,434$)

4-p-Methoxystyryl-2,6-diphenyl-pyryliumperchlorat

XXXIII

Nach W. Dilthey, J. Fischer Ber. deutsch. chem. Ges.

57 1653 (1924) mit einigen Abänderungen

Analog No. XX aus 1,45 g 4-Methyl-2,6-diphenyl-pyryliumperchlorat. Umkristallisieren aus Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen 70%-iger Perchlorsäure. Ausbeute 65% rote glänzende Kriställchen.

Smp. 285-287° C zers.

Spektrum

Maxima: 272 nm ($\log \epsilon = 4,28$), 413 nm ($\log \epsilon = 4,445$),
493 nm ($\log \epsilon = 4,78$)

Minima: 345 nm ($\log \epsilon = 3,448$), 433 nm ($\log \epsilon = 4,378$)

4-p-Dimethylaminostyryl-2,6-diphenyl-pyryliumper-
chlorat

XXXIV

Nach P. Ulrich Diss. Basel 1954 durch Kondensation von 4-Methyl-2,6-diphenyl-pyryliumperchlorat mit p-Dimethylaminobenzaldehyd

Spektrum

Maxima: 268 nm ($\log \epsilon = 3,812$), 385 nm ($\log \epsilon = 4,007$),
638 nm ($\log \epsilon = 4,593$)

Minima: 309 nm ($\log \epsilon = 3,556$), 480 nm ($\log \epsilon = 2,682$)

2,6-Diphenyl-pyron-4

Dehydrobenzoylessigsäure

Nach A. Baeyer, W.H. Perkin Ber. deutsch. chem. Ges.

17 64 (1884)

Benzoylessigester während acht Minuten zum Sieden erhitzen (265° C). Abkühlen lassen, abfiltrieren und zur Reinigung in Aethanol unter Zusatz von etwas Aktivkohle erhitzen.

Umkristallisieren aus Aethanol.

Smp. 171-172° C

2,6-Diphenyl-pyron-4

Nach W.H. Perkin J. chem. Soc. 47 292 (1885) und

F. Feist Ber. deutsch. chem. Ges. 23 3728 (1890)

20 g Dehydrobenzoylessigsäure, 120 g Phosphoroxychlorid

und 40 g Phosphorpentachlorid bei 0° C mischen und langsam auf Zimmertemperatur erwärmen lassen. Unter Feuchtigkeitsausschluss bei Zimmertemperatur während 24 Stunden rühren und dann auf viel Eiswasser giessen. Abfiltrieren, im Vakuum trocknen und durch Auskochen mit kleinen Mengen Aethanol eine chlorfreie Verbindung entfernen. Umkristallisieren aus Methanol.

Smp. 150-151° C

Die erhaltene Verbindung während 48 Stunden mit einer Mischung von 250 ml Wasser und 250 ml konz. Schwefelsäure auf 145° C erhitzen. Nach dem Abkühlen auf 1,5 Liter Eiswasser giessen. Das entstandene 2,6-Diphenylpyron-4 und die 2,6-Diphenyl-pyron-4-carbonsäure-3 abfiltrieren und im Vakuum trocknen. Die Trennung erfolgt, indem in möglichst wenig mit Ammoniakgas gesättigtem Alkohol heiss gelöst wird. Die filtrierte Lösung mit Wasser versetzen, wobei das Pyron ausfällt. Abfiltrieren und im Vakuum trocknen. Wird das Filtrat auf Eiswasser/Salzsäure gegossen, fällt die Carbonsäure aus. Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt (201° C) wird auch daraus Pyron erhalten. Umkristallisieren aus Aethanol/Wasser oder Benzol.

Smp. 141-142° C.

4-(β,β' -Diphenyl-vinyl)-2,6-diphenyl-pyryliumperchlorat XXXV

1,25 g 2,6-Diphenyl-pyron-4 und 1,5 g Phosphoroxyd werden zusammen mit 30 ml Phosphoroxychlorid während 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Dann gibt man 0,9 g α, α' -Diphenyl-aethylen zu, spült mit 20 ml Phosphoroxychlorid nach und lässt während sieben Stunden am Rückfluss kochen. Nun lässt man die Lösung auf Zimmertemperatur abkühlen, dampft am Vakuum das Phosphoroxychlorid ab und gibt zum Rückstand vorsichtig 30 ml Methanol. Nach Abflauen der Reaktion giesst man die Lösung unter Rühren in 500 ml wässrige Natriumperchloratlösung. Man rührt noch eine Stunde, filtriert ab und trocknet das gut gewaschene Produkt im Vakuum. Umkristallisieren aus Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen 70%-iger Perchlorsäure und etwas Aktivkohle.

Ausbeute 62% orange Kriställchen.

Smp. 241-243° C zers.

Unlöslich in Wasser

Mit gelber Farbe löslich in Aethanol, Aceton, Eisessig, Pyridin und konz. Schwefelsäure

Spektrum (qualitativ)

Maxima: 272 nm, 354 nm, 431 nm

Minima: 309 nm, 396 nm

$C_{31}H_{23}O_5Cl$ MG: 511,0

Das Salz konnte nicht analysenrein gefasst werden.

4-(β-Phenyl-β'-p-methoxyphenyl-vinyl)-2,6-diphenyl-
pyryliumperchlorat

XXXVI

Darstellung analog No. XXXV aus 1,1 g α-Phenyl-α'-anisyl-aethylen, 1 Stunde kochen. Umkristallisieren aus Eisessig.

Ausbeute 69% rote Kriställchen

Smp. 273-275° C zers.

Unlöslich in Wasser

Mit oranger Farbe löslich in Aethanol, Aceton, Eisessig und Pyridin

Mit gelber Farbe löslich in konz. Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser orange

Spektrum

Maxima: 274 nm (log ε = 4,352), 418 nm (log ε = 4,507),
497 nm (log ε = 4,552)

Minima: 332 nm (log ε = 3,826), 448 nm (log ε = 4,375)

$C_{32}H_{25}O_6Cl$ MG: 541,0

berechnet: C 71,04 H 4,66 Cl 6,55%

gefunden : C 71,1 H 4,6 Cl 6,3 %

4-(β,β'-Bis-p-methoxyphenyl-vinyl)-2,6-diphenyl-pyry-
liumperchlorat

XXXVII

Darstellung analog No. XXXV aus 1,2 g α,α'-Dianisylaethylen, 1 Stunde kochen. Umkristallisieren aus Eisessig.

Ausbeute 72% rote Kriställchen

Smp. > 234° C zers.

Unlöslich in Wasser

Mit oranger Farbe löslich in Aethanol, Aceton, Eisessig und konz. Schwefelsäure.

Mit roter Farbe löslich in Pyridin

Spektrum

Maxima: 272 nm ($\log \epsilon = 4,338$), 410 nm ($\log \epsilon = 4,448$),
518 nm ($\log \epsilon = 4,62$)

Minima: 346 nm ($\log \epsilon = 3,477$), 452 nm ($\log \epsilon = 4,176$)

$C_{33}H_{27}O_7Cl$ MG: 571,0

berechnet: C 69,41 H 4,77 Cl 6,21%

gefunden: C 69,1 H 4,6 Cl 6,3 %

4-(β -Phenyl- β' -p-dimethylanilino-vinyl)-2,6-diphenyl- XXXVIII
pyryliumperchlorat

Nach K.H. Henkel Diss. Basel 1959 durch Kondensation von 2,6-Diphenyl-pyryliumperchlorat mit Dimethylaminodiphenyl-aethylen.

Spektrum

Maxima: 272 nm ($\log \epsilon = 4,166$), 399 nm ($\log \epsilon = 4,331$),
649 nm ($\log \epsilon = 4,872$)

Minima: 295 nm ($\log \epsilon = 3,83$), 474 nm ($\log \epsilon = 3,033$)

4-(β, β' -Bis-p-dimethylanilino-vinyl)-2,6-diphenyl- XXXIX
pyryliumperchlorat

Nach K.H. Henkel Diss. Basel 1959 durch Kondensation von 2,6-Diphenyl-pyryliumperchlorat mit α, α' -Bis-p-dimethylanilino-aethylen.

Spektrum

Maxima: 263 nm ($\log \epsilon = 4,31$), 333 nm ($\log \epsilon = 4,084$),
388 nm ($\log \epsilon = 4,225$), 642 nm ($\log \epsilon = 4,893$)

Minima: 292 nm ($\log \epsilon = 3,91$), 451 nm ($\log \epsilon = 2,748$)

4-p-Dimethylanilino-2,6-diphenyl-pyryliumperchlorat XL

Nach E.L. Jacobi Diss. Zürich 1943 mit einigen Abänderungen.

Darstellung analog No. XXXV aus 0,6 g Dimethylanilin, 40 Min.

kochen. Umkristallisieren: In Nitromethan lösen und unter Rühren tropfenweise mit Aether versetzen. Ausbeute 75% olive Kriställchen.

Smp. $> 300^{\circ} \text{C}$

Spektrum

Maxima: 267 nm ($\log \epsilon = 4,12$), 291 nm ($\log \epsilon = 4,076$),
379 nm ($\log \epsilon = 4,268$), 542 nm ($\log \epsilon = 4,768$)
Minima: 328 nm ($\log \epsilon = 3,645$), 427 nm ($\log \epsilon = 2,964$)

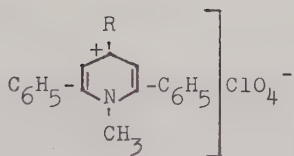
4-(p-Phenyl-methyl-anilino)-2,6-diphenyl-pyrylium-
perchlorat

XLI

Nach K.H. Henkel Diss. Basel 1959 durch Kondensation von 2,6-Diphenyl-pyryliumperchlorat mit N-Methyl-diphenylamin.

Spektrum

Maxima: 270 nm ($\log \epsilon = 4,26$), Schulter 290 nm ($\log \epsilon = 4,226$),
386 nm ($\log \epsilon = 4,334$), 536 nm ($\log \epsilon = 4,611$)
Minima: 335 nm ($\log \epsilon = 3,836$), 435 nm ($\log \epsilon = 3,408$)



a) Cinnamylacetophenon

Nach M. Scholtz Ber. deutsch. chem. Ges. 28 1730 (1895)
durch Kondensation von Zimtaldehyd mit Acetophenon.

b) Cinnamylacetophenonoxim

Nach M. Scholtz Ber. deutsch. chem. Ges. 28 1731 (1895)
durch Umsatz des Cinnamylacetophenons mit Hydroxyl-
aminhydrochlorid.

c) 2,6-Diphenyl-pyridin

Nach M. Scholtz Ber. deutsch. chem. Ges. 28 1731 (1895)
durch Destillieren des Cinnamylacetophenonoxims.

d) 1-Methyl-2,6-diphenyl-pyridiniumperchlorat

0,85 g 2,6-Diphenyl-pyridin und 5 g Dimethylsulfat werden
während zwei Stunden auf 135° C erhitzt. Nach dem Ab-
kühlen wird mit 5 ml Aethanol versetzt und unter Rühren
im Verlaufe einer Stunde 100 ml Aether zugetropft. Ab-
filtrieren und das Produkt mit Aktivkohle in Aethanol
während einer halben Stunde am Rückfluss erhitzen. Um-
kristallisieren aus Aethanol.

Ausbeute 67% weisse Kriställchen.

Smp. $222-223^{\circ}$ C zers.

Unlöslich in Wasser

Farblos löslich in allen polaren Lösungsmittel und konz.
Schwefelsäure.

Spektrum

Maxima: 301 nm ($\log \epsilon = 4,099$)

$C_{18}H_{16}O_4NCl$ MG: 345,9

berechnet: C 62,50 H 4,66 N 4,05%

gefunden : C 62,6 H 4,9 N 3,8 %

1,4-Dimethyl-2,6-diphenyl-pyridiniumperchlorat

XLIII

Nach H. Kling Diss. Basel 1960 aus dem entsprechenden
Pyryliumsalz.

Spektrum

Maxima: 293 nm ($\log \epsilon = 4,122$)

1-Methyl-4-styryl-2,6-diphenyl-pyridiniumperchlorat

XLIV

Nach H. Kling Diss. Basel 1960 aus dem entsprechenden
Pyryliumsalz.

Spektrum

Maxima: 351 nm ($\log \epsilon = 4,412$)

Minima: 282 nm ($\log \epsilon = 3,739$)

1-Methyl-4-p-methoxystyryl-2,6-diphenyl-pyridinium-
perchlorat

XLV

Nach H. Kling Diss. Basel 1960 aus dem entsprechenden
Pyryliumsalz.

Spektrum

Maxima: 393 nm ($\log \epsilon = 4,07$)

Minima: 345 nm ($\log \epsilon = 3,76$)

1-Methyl-4-p-dimethylaminostyryl-2,6-diphenyl-pyri-
diniumperchlorat

XLVI

Nach H. Kling Diss. Basel 1960 aus dem entsprechenden
Pyryliumsalz.

Spektrum

Maxima: 300 nm ($\log \epsilon = 4,152$), 484 nm ($\log \epsilon = 4,24$)

Minima: 380 nm ($\log \epsilon = 3,72$)

1-Methyl-4-(β,β' -diphenyl-vinyl)-2,6-diphenyl-pyri-
diniumperchlorat

XLVII

0,5 g Pyryliumsalz werden in 10 ml Aethanol kurz aufgeköcht.
Dann lässt man auf 65° C abkühlen, gibt unter Rühren 0,3 ml
40%-ige wässrige Methylaminlösung in 2 ml Aethanol hinzu und
hält bei dieser Temperatur, bis sich alles gelöst hat. Nun

lässt man abkühlen, wobei intensiv gerührt werden soll, filtriert ab und trocknet das ausgefallene Perchlorat im Vakuum. Umkristallisieren aus Aethanol, eventuell unter Zusatz von etwas Aktivkohle. Ausbeute 65% blass gelbe Kriställchen. Smp. > 200° C zers.

Unlöslich in Wasser

Mit blass gelber Farbe löslich in Aethanol, Aceton, Eisessig und Pyridin

Mit gelber Farbe löslich in konz. Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser fast farblos.

Spektrum (qualitativ)

Maxima: 364 nm

Minima: 293 nm

$C_{32}H_{26}O_4NCl$ MG: 524,0

Das Salz konnte nicht analysenrein gefasst werden.

1-Methyl-4-(β -phenyl- β' -p-methoxyphenyl-vinyl)- XLVIII
2,6-diphenyl-pyridiniumperchlorat

Darstellung analog No. XLVII. Umkristallisieren aus Aethanol, Ausbeute 65% gelbe Kriställchen.

Smp. > 135° C zers.

Unlöslich in Wasser

Mit gelber Farbe löslich in Aethanol, Aceton, Eisessig, Pyridin und konz. Schwefelsäure.

Spektrum

Maxima: 322 nm ($\log \epsilon = 4,21$), 393 nm ($\log \epsilon = 4,259$)

Minima: 353 nm ($\log \epsilon = 4,07$)

$C_{33}H_{28}O_5NCl$ MG: 554,0

berechnet: C 71,54 H 5,09 N 2,53%

gefunden: C 71,4 H 5,2 N 2,7 %

1-Methyl-4-(β, β' -bis-p-methoxyphenyl-vinyl)-2,6-di- XLIX
phenyl-pyridiniumperchlorat

Darstellung analog No. XLVII. Umkristallisieren aus Aethanol.

Ausbeute 66% gelbe Kriställchen.

Smp. 224-226° C zers.

Unlöslich in Wasser

Mit gelber Farbe löslich in Benzol, Äthanol, Aceton, Eisessig und Pyridin.

Mit roter Farbe löslich in konz. Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser gelb.

Spektrum

Maxima: 330 nm ($\log \epsilon = 4,127$), 411 nm ($\log \epsilon = 4,366$)

Minima: 359 nm ($\log \epsilon = 4,045$)

$C_{34}H_{30}O_6NCl$ MG: 584,1

berechnet: C 69,92 H 5,18 N 2,40%

gefunden : C 69,6 H 5,1 N 2,4 %

1-Methyl-4-(β -phenyl- β' -p-dimethylanilino-vinyl)-

L

2,6-diphenyl-pyridiniumperchlorat

0,5 g Pyryliumsalz werden in 10 ml Äthanol zum Sieden erhitzt. Dann gibt man 0,3 ml 40%-ige wässrige Methylaminlösung zu und erhitzt während 30 Minuten am Rückfluss. Man lässt unter Rühren abkühlen, filtriert ab und trocknet im Vakuum. Umkristallisieren aus Äthanol.

Ausbeute 68% orange Kriställchen.

Smp. > 210° C zers.

Unlöslich in Wasser

Mit bläulich-rotter Farbe löslich in Äthanol, Aceton, Eisessig und Pyridin.

Farblos löslich in konz. Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser keine Veränderung.

Spektrum

Maxima: 249 nm ($\log \epsilon = 4,316$), 328 nm ($\log \epsilon = 4,30$),

495 nm ($\log \epsilon = 4,182$)

Minima: 290 nm ($\log \epsilon = 4,18$), 407 nm ($\log \epsilon = 3,684$)

$C_{34}H_{31}O_4N_2Cl$ MG: 567,1

Die Substanz zeigt beim Trocknen im Hochvakuum Zersetzungserscheinungen, deshalb sind die Analysenwerte nicht ganz befriedigend.

berechnet: C 72,01 H 5,51 N 4,94%
gefunden : C 71,4 H 5,6 N 4,8 %

1-Methyl-4-(β,β' -bis-p-dimethylanilino-vinyl)-2,6-di-phenyl-pyridiniumperchlorat

L.I

Darstellung analog No. L. Umkristallisieren aus Aethanol.
Ausbeute 65% rotbraune, glänzende Kriställchen.
Smp. 225,5 - 226,5° C zers.

Unlöslich in Wasser

Mit blaustichig roter Farbe löslich in Benzol, Aethanol, Aceton und Eisessig.

Mit blauroter Farbe löslich in Pyridin.

Mit blass gelber Farbe löslich in konz. Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser keine Farbveränderung.

Spektrum

Maxima: 279 nm ($\log \epsilon = 4,336$), Schulter 310 nm ($\log \epsilon = 4,298$),
495 nm ($\log \epsilon = 4,38$)

Minima: 379 nm ($\log \epsilon = 3,659$)

$C_{36}H_{36}O_4N_3Cl$ MG: 610,2

berechnet: C 70,86 H 5,95 N 6,89%

gefunden : C 71,0 H 6,0 N 6,7 %

1-Methyl-4-p-dimethylanilino-2,6-diphenyl-pyridiniumperchlorat

L.II

Nach P. Ulrich Diss. Basel 1954 aus dem entsprechenden Pyryliumsalz.

Spektrum

Maxima: 264 nm ($\log \epsilon = 4,114$), 297 nm ($\log \epsilon = 4,003$),
437 nm ($\log \epsilon = 4,599$)

Minima: 351 nm ($\log \epsilon = 3,318$)

1-Methyl-4-(p-phenyl-methyl-anilino)-2,6-diphenyl-pyridiniumperchlorat

L.III

2,5 g Thiopyryliumsalz in 300 ml Aethanol zum Sieden erhitzen,
10 ml wässrige Methylaminlösung hinzufügen und 2 1/2 Stunden

am Rückfluss erhitzen. Abkühlen lassen und unter Rühren durch Zutropfen von Wasser das Pyridiniumsalz vollständig ausfällen, abfiltrieren, gut mit Wasser waschen und im Vakuum trocknen. Umkristallisieren aus Aethanol unter Zusatz von etwas Aktivkohle. Ausbeute 60% orange Kriställchen.

Smp. 175-177° C zers.

Unlöslich in Wasser

Mit gelber Farbe löslich in Benzol, Aethanol, Aceton, Eisessig und Pyridin.

Farblos löslich in konz. Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser gelb.

Spektrum

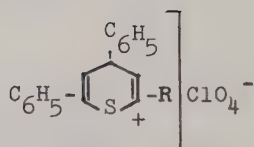
Maxima: 264 nm ($\log \epsilon = 4,224$), Schulter 285 nm ($\log \epsilon = 4,208$)
433 nm ($\log \epsilon = 4,617$)

Minima: 350 nm ($\log \epsilon = 3,402$)

$C_{31}H_{27}O_4N_2Cl$ MG: 527,0

berechnet: C 70,65 H 5,16 N 5,32%

gefunden : C 70,3 H 5,2 N 5,3 %



2-Methyl-4,6-diphenyl-thiopyryliumperchlorat

LIV

Nach P. Ulrich Diss. Basel 1954 aus dem entsprechenden
Pyryliumsalz.

Spektrum

Maxima: 364 nm ($\log \epsilon = 4,394$)

Minima: 293 nm ($\log \epsilon = 3,408$)

2-Styryl-4,6-diphenyl-thiopyryliumperchlorat

LV

Darstellung analog No. XIX aus 1,45 g 2-Methyl-4,6-diphenyl-
thiopyryliumperchlorat. Umkristallisieren aus Eisessig unter
Zusatz einiger Tropfen 70%-iger Perchlorsäure.

Ausbeute 74% rote Kriställchen.

Smp. 108-109° C zers.

Unlöslich in Wasser

Mit gelber Farbe löslich in Aethanol, Aceton, Eisessig und
konz. Schwefelsäure.

Mit roter Farbe löslich in Pyridin

Spektrum

Maxima: 263 nm ($\log \epsilon = 4,282$), 324 nm ($\log \epsilon = 4,287$),

376 nm ($\log \epsilon = 4,348$), 467 nm ($\log \epsilon = 4,434$)

Minima: 296 nm ($\log \epsilon = 4,158$), 345 nm ($\log \epsilon = 4,219$),

412 nm ($\log \epsilon = 4,036$)

$C_{25}H_{19}O_4ClS$ MG: 451,0

berechnet: C 66,57 H 4,25 S 7,11%

gefunden : C 66,6 H 4,2 S 7,4 %

2-p-Methoxystyryl-4,6-diphenyl-thiopyryliumperchlorat

LVI

Darstellung analog No. XX aus 1,45 g 2-Methyl-4,6-diphenyl-
thiopyryliumperchlorat. Umkristallisieren aus Eisessig.

Ausbeute 66% violette Kriställchen mit gelbem Glanz.

Smp. > 225° C zers.

Identisch mit dem nach P. Ulrich Diss. Basel 1954 aus dem
entsprechenden Pyryliumsalz dargestellten Präparat.

Spektrum

Maxima: 262 nm ($\log \epsilon = 4,068$), 364 nm ($\log \epsilon = 4,466$),
520 nm ($\log \epsilon = 4,01$)
Minima: 295 nm ($\log \epsilon = 3,685$), 428 nm ($\log \epsilon = 3,17$)

2-p-Dimethylaminostyryl-4,6-diphenyl--thiopyrylium- perchlorat

LVII

Nach P. Ulrich Diss. Basel 1954 durch Kondensation von 2-Methyl-4,6-diphenyl-thiopyryliumperchlorat mit p-Dimethylaminobenzaldehyd.

Spektrum

Maxima: 280 nm ($\log \epsilon = 4,146$), 372 nm ($\log \epsilon = 4,264$),
Schulter 435 nm ($\log \epsilon = 4,057$), 680 nm ($\log \epsilon = 4,591$)
Minima: 314 nm ($\log \epsilon = 3,944$), 511 nm ($\log \epsilon = 3,265$)

2-(β,β' -Diphenyl-vinyl)-4,6-diphenyl-thiopyrylium- perchlorat

LVIII

2 g Pyryliumsalz werden in 80 ml Aceton gelöst bzw. suspendiert. Dazu werden 1,6 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ gelöst in 30 ml Wasser gegeben und 10 Minuten gerührt. Dann säuert man mit 20 ml 20%-iger Perchlorsäure an, gibt 300 ml Wasser hinzu und rührt noch zwei Stunden weiter. Schliesslich wird abfiltriert, gut mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Umkristallisieren aus Methanol. Ausbeute 75% orange glänzende Kriställchen.
Smp. 256-258° C zers.

Unlöslich in Wasser

Mit oranger Farbe löslich in Aethanol, Aceton, Eisessig, Pyridin und konz. Schwefelsäure.

Spektrum

Maxima: 271 nm ($\log \epsilon = 4,202$), 327 nm ($\log \epsilon = 4,248$),
378 nm ($\log \epsilon = 4,328$), 477 nm ($\log \epsilon = 4,359$)
Minima: 298 nm ($\log \epsilon = 4,068$), 348 nm ($\log \epsilon = 4,297$),
419 nm ($\log \epsilon = 3,869$)

$\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{ClS}$ MG: 527,0

berechnet: C 70,65 H 4,40 S 6,09%

gefunden: C 70,7 H 4,4 S 6,0 %

2-(β -Phenyl- β' -p-methoxyphenyl-vinyl)-4,6-diphenyl-
thiopyryliumperchlorat

LIX

Darstellung analog No. LVIII. Umkristallisieren aus Methanol.
Ausbeute 76% messingfarbene glänzende Kriställchen.

Smp. 215-216° C zers.

Unlöslich in Wasser

Mit blautichig roter Farbe löslich in Benzol, Aethanol, Eis-
essig und Pyridin.

Mit tiefroter Farbe löslich in Aceton.

Mit gelber Farbe löslich in konz. Schwefelsäure, auf Zusatz
von Wasser blautichig rot

Spektrum

Maxima: 272 nm ($\log \epsilon = 4,273$), 373 nm ($\log \epsilon = 4,414$),
507 nm ($\log \epsilon = 4,285$)

Minima: 304 nm ($\log \epsilon = 3,974$), 429 nm ($\log \epsilon = 3,883$)

$C_{32}H_{25}O_5ClS$ MG: 557,1

berechnet: C 68,99 H 4,52 S 5,76%

gefunden : C 68,99 H 4,70 S 5,72%

2-(β,β' -Bis-p-methoxyphenyl-vinyl)-4,6-diphenyl-
thiopyryliumperchlorat

LX

Darstellung analog No. LVIII. Umkristallisieren aus Methanol.
Ausbeute 59% violette Kriställchen mit gelbem Glanz.

Smp. 190-191° C zers.

Unlöslich in Wasser

Mit rotvioletter Farbe löslich in Aethanol, Aceton, Eisessig
und Pyridin.

Mit roter Farbe löslich in konz. Schwefelsäure, auf Zusatz von
Wasser rotviolett

Spektrum

Maxima: 275 nm ($\log \epsilon = 4,315$), 368 nm ($\log \epsilon = 4,482$),
542 nm ($\log \epsilon = 4,444$)

Minima: 305 nm ($\log \epsilon = 3,903$), 428 nm ($\log \epsilon = 3,845$)

$C_{33}H_{27}O_6ClS$ MG: 587,1

berechnet: C 67,51 H 4,64 S 5,46%
gefunden : C 67,8 H 4,5 S 5,4 %

2-(β , β' -Bis-3,4-dimethoxyphenyl-vinyl)-4,6-diphenyl- LXI
thiopyryliumperchlorat

Darstellung analog No. LVIII. Umkristallisieren: In Essigsäure-anhydrid lösen und unter Rühren tropfenweise mit Aether versetzen. Ausbeute 52% violette Kriställchen mit gelbgrünem Glanz. Smp. 239-241° C zers.

Unlöslich in Wasser

Mit blauvioletter Farbe löslich in Aethanol, Aceton und Eisessig.
Mit blauer Farbe löslich in Pyridin.

Mit blauroter Farbe löslich in konz. Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser blauviolett.

Spektrum

Maxima: 271 nm ($\log \epsilon = 4,676$), 369 nm ($\log \epsilon = 4,474$),
562 nm ($\log \epsilon = 4,413$)

Minima: 312 nm ($\log \epsilon = 4,048$), 433 nm ($\log \epsilon = 3,742$)

$C_{35}H_{31}O_8ClS$ MG: 647,1

berechnet: C 65,0 H 4,8 S 5,0%

gefunden : C 65,2 H 5,0 S 4,8%

2-(β -Phenyl- β' -p-dimethylanilino-vinyl)-4,6-diphenyl- LXII
thiopyryliumperchlorat

Darstellung analog No. LVIII. Umkristallisieren aus Essigsäure-anhydrid. Ausbeute 68% rote glänzende Kriställchen.

Smp. 276-277° C zers.

Unlöslich in Wasser

Mit grüner Farbe löslich in Aethanol, Aceton, Eisessig und Pyridin.

Mit gelber Farbe löslich in konz. Schwefelsäure , auf Zusatz von Wasser keine Farbveränderung

Spektrum

Maxima: 283 nm ($\log \epsilon = 4,303$), 371 nm ($\log \epsilon = 4,357$),
Schulter 435 nm ($\log \epsilon = 4,100$), 690 nm ($\log \epsilon = 4,591$)

Minima: 327 nm ($\log \epsilon = 4,032$), 518 nm ($\log \epsilon = 3,302$)

$C_{33}H_{28}O_4NClS$ MG: 570,1

berechnet: C 69,5 H 5,0 S 5,6%

gefunden : C 69,6 H 5,0 S 5,8%

2-(β,β' -Bis-p-dimethylanilino-vinyl)-4,6-diphenyl-
thiopyryliumperchlorat

LXIII

0,36 g 2-Methyl-4,6-diphenyl-thiopyryliumperchlorat und 0,27 g Michler's-Keton in 15 ml Essigsäureanhydrid während einer Std. am Rückfluss erhitzen. Abkühlen lassen, mit einem Ueberschuss an Aether versetzen und stehen lassen, bis sich die zuerst oelig ausgefallene Masse verfestigt hat. Abfiltrieren, gut mit Aether waschen und im Vakuum trocknen. Umkristallisieren: In Dimethylformamid lösen und unter Rühren tropfenweise mit einer wässrigen Natriumperchloratlösung versetzen.

Ausbeute 51% violette Kriställchen.

Smp. > 152° C zers.

Unlöslich in Wasser

Mit blaugrüner Farbe löslich in Aethanol, Aceton, Eisessig und Pyridin.

Mit gelber Farbe löslich in konz. Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser keine Farbveränderung.

Spektrum (qualitativ)

Maxima: 373 nm, 684 nm

Minima: 498 nm

$C_{35}H_{33}O_4N_2ClS$ MG: 613,2

Das Salz konnte nicht analysenrein gefasst werden

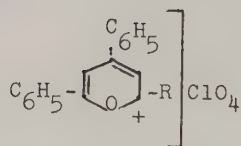
2-p-Dimethylanilino-4,6-diphenyl-thiopyryliumperchlorat
Nach P. Ulrich Diss. Basel 1954 aus dem entsprechenden
Pyryliumsalz.

LXIV

Spektrum

Maxima: 270 nm ($\log \epsilon = 4,226$), 368 nm ($\log \epsilon = 4,364$),
607 nm ($\log \epsilon = 4,387$)

Minima: 315 nm ($\log \epsilon = 3,763$), 461 nm ($\log \epsilon = 2,858$)



2-Methyl-4,6-diphenyl-pyryliumsulfoacetat

Nach W. Schneider Ber. deutsch. chem. Ges. 54 2289 (1921)
unter Berücksichtigung der Verbesserungen von E.L. Jacobi Diss.
Zürich 1943 durch Kondensation von 2 Mol Acetophenon mit einem
Mol Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 100%-iger Schwefelsäure.

2-Methyl-4,6-diphenyl-pyryliumperchlorat

LXV

Nach A. Bellefontaine Diss. Bonn 1935 durch Versetzen einer
methanolischen Lösung des Sulfoacetates mit 70%-iger Perchlor-
säure.

Spektrum

Maxima: 256 nm ($\log \epsilon = 4,000$), 336 nm ($\log \epsilon = 4,326$),
371 nm ($\log \epsilon = 4,414$)
Minima: 281 nm ($\log \epsilon = 2,983$)

2-Styryl-4,6-diphenyl-pyryliumperchlorat

LXVI

Nach W. Dilthey, J. Fischer Ber. deutsch. chem. Ges. 57 1653
(1924) mit einigen Abänderungen

Darstellung analog No. XXXII aus 0,8 g 2-Methyl-4,6-diphenyl-
pyryliumsulfoacetat. Umkristallisieren aus Eisessig unter Zu-
satz einiger Tropfen 70%-iger Perchlorsäure.

Ausbeute 72% orangerote Kriställchen.

Smp. 187-189° C zers.

Spektrum

Maxima: 258 nm ($\log \epsilon = 3,991$), Schulter 332 nm ($\log \epsilon = 4,282$),
369 nm ($\log \epsilon = 4,460$), 457 nm ($\log \epsilon = 4,229$)
Minima: 279 nm ($\log \epsilon = 3,636$), 406 nm ($\log \epsilon = 3,812$)

2-p-Methoxystyryl-4,6-diphenyl-pyryliumperchlorat

LXVII

Nach W. Dilthey, J. Fischer Ber. deutsch. chem. Ges. 57 1653
(1924) mit einigen Abänderungen

1,9 g 2-Methyl-4,6-diphenyl-pyryliumsulfoacetat und 0,8 g
Anisaldehyd in 30 ml mit Salzsäuregas gesättigtem Eisessig
während drei Stunden am Rückfluss erhitzen. Zur warmen Lösung
ca. 5 ml mit Natriumperchlorat heiss gesättigtes Methanol zu-
geben, abkühlen lassen, abfiltrieren und im Vakuum trocknen.

Umkristallisieren aus Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen 70%-iger Perchlorsäure.

Ausbeute 70% rote Kriställchen.

Smp. $233-235^{\circ}$ C zers.

Spektrum

Maxima: 266 nm ($\log \epsilon = 4,201$), 346 nm ($\log \epsilon = 4,472$),
508 nm ($\log \epsilon = 4,542$)

Minima: 293 nm ($\log \epsilon = 3,784$), 408 nm ($\log \epsilon = 3,428$)

Die Präparate LXVIII, LXIX, LXX, LXXI, LXXIII und LXXIV wurden erstmals von A. Bellefontaine dargestellt (A. Bellefontaine Diss. Bonn 1935). Sie sind mit den von uns zwecks Ausmessung der Spektren hergestellten Präparaten identisch.

2-p-Dimethylaminostyryl-4,6-diphenyl-pyryliumper-
chlorat

LXVIII

530 mg 2-Methyl-4,6-diphenyl-pyryliumperchlorat und 225 mg p-Dimethylaminobenzaldehyd werden in 20 ml Essigsäureanhydrid während 15 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Dann gibt man 10 ml Eisessig zu, kocht kurz auf, lässt abkühlen und filtriert das abgeschiedene Produkt ab. Umkristallisieren aus Eisessig.

Ausbeute 65% bronzefarbene Kriställchen.

Smp. $291-293^{\circ}$ C zers.

Spektrum

Maxima: 282 nm ($\log \epsilon = 4,096$), 353 nm ($\log \epsilon = 4,257$),
379 nm ($\log \epsilon = 4,262$), Schulter 425 nm ($\log \epsilon = 4,00$)
650 nm ($\log \epsilon = 4,598$)

Minima: 309 nm ($\log \epsilon = 3,918$), 366 nm ($\log \epsilon = 4,234$)
488 nm ($\log \epsilon = 3,094$)

4,6-Diphenyl-pyron-2

Nach F. Arndt, B. Eistert Ber. deutsch. chem. Ges. 58 2318 (1925) durch längeres Stehenlassen von Benzoylessigsäureaethyl-ester in konz. Schwefelsäure.

2-(β,β' -Diphenyl-vinyl)-4,6-diphenyl-pyryliumper-
chlorat

LXIX

1,25 g 4,6-Diphenyl-pyron-2 und 1,5 g Phosphorpentoxyd werden zusammen mit 30 ml Phosphoroxychlorid während 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Dann gibt man 0,9 g α,α' -Diphenylaethylen zu, spült mit 20 ml Phosphoroxychlorid nach und lässt während sechs Stunden unter Rückfluss kochen. Nun lässt man die Lösung auf Zimmertemperatur abkühlen, dampft am Vakuum das Phosphoroxychlorid ab und gibt zum Rückstand vorsichtig 30 ml Methanol. Nach Abflauen der Reaktion giesst man die Lösung unter Rühren in 500 ml wässrige Natriumperchloratlösung. Man rührt noch eine Stunde, filtriert ab und trocknet das gut gewaschene Produkt im Vakuum. Umkristallisieren aus Eisessig.

Ausbeute 72% orange glänzende Kriställchen

Smp. 264-265° C zers.

Spektrum

Maxima: 270 nm ($\log \epsilon = 4,143$), 324 nm ($\log \epsilon = 4,373$),

374 nm ($\log \epsilon = 4,497$), 472 nm ($\log \epsilon = 4,444$)

Minima: 289 nm ($\log \epsilon = 3,988$), 343 nm ($\log \epsilon = 4,322$),

407 nm ($\log \epsilon = 3,83$)

2-(β -Phenyl- β' -p-methoxyphenyl-vinyl)-4,6-diphenyl-
pyryliumperchlorat

LXX

Darstellung analog No. LXIX aus 1,1 g α -Phenyl- α' -anisyl-aethylen, 4 Stunden kochen. Umkristallisieren aus Eisessig.

Ausbeute 70% rotbraune Kriställchen mit grünlichem Glanz.

Smp. 256-258° C zers.

Spektrum

Maxima: 271 nm ($\log \epsilon = 4,244$), 355 nm ($\log \epsilon = 4,45$),

512 nm ($\log \epsilon = 4,402$)

Minima: 298 nm ($\log \epsilon = 3,916$), 423 nm ($\log \epsilon = 3,732$)

2-(β,β' -Bis-p-methoxyphenyl-vinyl)-4,6-diphenyl-
pyryliumperchlorat

LXXI

Darstellung analog No. LXIX aus 1,2 g α,α' -Diänisyl-aethylen, eine Stunde kochen. Umkristallisieren aus Eisessig.

Ausbeute 73% rotbraune, glänzende Kriställchen.

Smp. 215-216° C zers.

Spektrum

Maxima: 271 nm ($\log \epsilon = 4,35$), 353 nm ($\log \epsilon = 4,506$)

536 nm ($\log \epsilon = 4,459$)

Minima: 297 nm ($\log \epsilon = 3,964$), 447 nm ($\log \epsilon = 3,903$)

2-(β,β' -Bis-3,4-dimethoxyphenyl-vinyl)-4,6-diphe-
nyl-pyryliumperchlorat

LXXII

Darstellung analog No. LXIX aus 1,5 g α,α' -Diveratrylaethylen, 2 1/2 Stunden kochen. Umkristallisieren: In Methanol lösen und unter Rühren tropfenweise mit Aether versetzen.

Ausbeute 75% bronzefarbene glänzende Kriställchen.

Smp. 242-243° C zers.

Unlöslich in Wasser

Mit rotvioletter Farbe löslich in Aethanol, Aceton, Eisessig, Pyridin und konz. Schwefelsäure.

Spektrum

Maxima: 273 nm ($\log \epsilon = 4,339$), 359 nm ($\log \epsilon = 4,506$),

554 nm ($\log \epsilon = 4,392$)

Minima: 302 nm ($\log \epsilon = 3,98$), 419 nm ($\log \epsilon = 3,763$)

$C_{35}H_{31}O_9Cl$ MG: 631,1

berechnet: C 66,61 H 4,95 Cl 5,62%

gefunden : C 66,2 H 4,9 Cl 5,4 %

2-(β -Phenyl- β' -p-dimethylanilino-vinyl)-4,6-diphe-
nyl-pyryliumperchlorat

LXXIII

Darstellung analog No. LXIX aus 1,1 g α -Phenyl- α' -p-dimethylanilinoäthylen, 5 Stunden kochen. Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid. Ausbeute 75% braune Kriställchen.

Smp. > 283° C zers.

Spektrum

Maxima: 271 nm ($\log \epsilon = 4,02$), 298 nm ($\log \epsilon = 3,991$),

363 nm ($\log \epsilon = 4,18$), 656 nm ($\log \epsilon = 4,358$)

Minima: 325 nm ($\log \epsilon = 3,903$), 499 nm ($\log \epsilon = 3,033$)

2-(β,β' -Bis-p-dimethylanilino-vinyl)-4,6-diphenyl-
pyryliumperchlorat

LXXIV

Darstellung analog No. LXIX aus 1,3 g α,α' -Bis-p-dimethylanilinoäthylen, 4 Stunden kochen. Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid. Ausbeute 68% violette Kriställchen.

Smp. 262-263° C zers.

Spektrum

Maxima: 271 nm ($\log \epsilon = 4,313$), 291 nm ($\log \epsilon = 4,308$),
354 nm ($\log \epsilon = 4,296$), 384 nm ($\log \epsilon = 4,255$),
660 nm ($\log \epsilon = 4,575$)

Minima: 319 nm ($\log \epsilon = 4,136$), 372 nm ($\log \epsilon = 4,224$)
480 nm ($\log \epsilon = 3,31$)

2-p-Dimethylanilino-4,6-diphenyl-pyryliumperchlorat

LXXV

Nach R. Wizinger, A. Grüne, E.L. Jacobi Helv. chim. acta 39 1 (1956) mit einigen Abänderungen.

Analog No. LXIX aus 0,6 g Dimethylanilin, 40 Minuten kochen.

Umkristallisieren aus Eisessig.

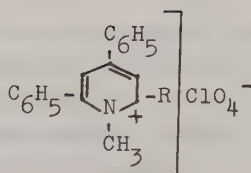
Ausbeute 71% grüne glänzende Kriställchen.

Smp. > 300° C

Spektrum

Maxima: 265 nm ($\log \epsilon = 3,894$), 353 nm ($\log \epsilon = 4,466$),
563 nm ($\log \epsilon = 4,402$)

Minima: 283 nm ($\log \epsilon = 3,566$), 428 nm ($\log \epsilon = 2,602$)



1,2-Dimethyl-4,6-diphenyl-pyridiniumperchlorat

LXXVI

Nach M.R. Pfanner Diss. Basel 1957 aus dem entsprechenden Pyryliumsalz.

Spektrum

Maxima: 293 nm ($\log \epsilon = 4,409$)

1-Methyl-2-styryl-4,6-diphenyl-pyridiniumperchlorat

LXXVII

0,36 g 1,2-Dimethyl-4,6-diphenyl-pyridiniumperchlorat und 0,11 g Benzaldehyd in 10 ml Methanol unter Zusatz von 0,1 ml Piperidin während drei Stunden am Rückfluss erhitzen. Abkühlen lassen, abfiltrieren und im Vakuum trocknen. Umkristallisieren aus Aethanol. Ausbeute 60% weisse Kriställchen.

Smp. 202-204° C zers.

Der Umsatz des Pyryliumsalzes mit Methylamin ergab nur ein unreines Produkt (E.L.Jacobi Diss. Zürich 1943)

Spektrum

Maxima: 302 nm ($\log \epsilon = 4,387$), 353 nm ($\log \epsilon = 4,185$)

Minima: 332 nm ($\log \epsilon = 4,105$)

1-Methyl-2-p-methoxystyryl-4,6-diphenyl-pyridinium-
perchlorat

LXXVIII

Nach einer Privatmitteilung von Herrn Prof. R. Wizinger Darstellung analog No. XLVII. Umkristallisieren aus Aethanol. Ausbeute 62% gelbe Kriställchen.

Smp. 250-252° C zers.

Spektrum

Maxima: 300 nm ($\log \epsilon = 4,422$), 382 nm ($\log \epsilon = 4,148$)

Minima: 338 nm ($\log \epsilon = 3,85$)

1-Methyl-2-p-dimethylaminostyryl-4,6-diphenyl-pyri-
diniumperchlorat

LXXIX

Nach E.L. Jacobi Diss. Zürich 1943

Darstellung analog No. L. Umkristallisieren aus Aethanol.

Ausbeute 70% rote Kriställchen.

Smp. 250-251° C zers.

Spektrum

Maxima: 302 nm ($\log \epsilon = 4,365$), 360 nm ($\log \epsilon = 4,02$),
460 nm ($\log \epsilon = 4,212$)

Minima: 339 nm ($\log \epsilon = 3,986$), 391 nm ($\log \epsilon = 3,979$)

1-Methyl-2-(β,β' -diphenyl-vinyl)-4,6-diphenyl-pyri-
diniumperchlorat

LXXX

Darstellung analog No. XLVII. Umkristallisieren aus Aethanol unter Zusatz von etwas Aktivkohle.

Ausbeute 69% blass gelbe Kriställchen.

Smp. 190-191° C zers.

Unlöslich in Wasser

Mit blass gelber Farbe löslich in Aethanol, Aceton, Eisessig, Pyridin und konz. Schwefelsäure.

Spektrum (qualitativ)

Maxima: 302 nm, 366 nm

Minima: 334 nm

$C_{32}H_{26}O_4NCl$ MG: 524,0

Das Salz konnte nicht analysenrein gefasst werden.

1-Methyl-2-(β -phenyl- β' -p-methoxyphenyl-vinyl)-4,6-
diphenyl-pyridiniumperchlorat

LXXXI

Darstellung analog No. XLVII. Umkristallisieren aus Aethanol.

Ausbeute 71% gelbe Kriställchen.

Smp. 212-213° C zers.

Unlöslich in Wasser

Mit gelber Farbe löslich in Benzol, Aethanol, Aceton, Eisessig und Pyridin.

Mit intensiv gelber Farbe löslich in konz. Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser etwas heller.

Spektrum

Maxima: 302 nm ($\log \epsilon = 4,501$), 389 nm ($\log \epsilon = 4,26$)

Minima: 269 nm ($\log \epsilon = 4,194$), 340 nm ($\log \epsilon = 3,808$)

$C_{33}H_{28}O_5NCl$ MG: 554,0

berechnet: C 71,54 H 5,09 N 2,53%

gefunden : C 71,6 H 5,1 N 2,4 %

1-Methyl-2-(β , β' -bis-p-methoxyphenyl-vinyl)-4,6-di- LXXXII
phenyl-pyridiniumperchlorat

Darstellung analog No. XLVII. Umkristallisieren aus Aethanol.
Ausbeute 69% gelbe Kriställchen.

Smp. 182-184° C zers.

Unlöslich in Wasser

Mit gelber Farbe löslich in Benzol, Aethanol, Aceton, Eisessig
und Pyridin.

Mit roter Farbe löslich in konz. Schwefelsäure, auf Zusatz von
Wasser gelb.

Spektrum

Maxima: 302 nm ($\log \epsilon = 4,447$), 406 nm ($\log \epsilon = 4,337$)

Minima: 271 nm ($\log \epsilon = 4,278$), 350 nm ($\log \epsilon = 3,903$)

C₃₄H₃₀O₆NCl MG: 584,1

berechnet: C 69,92 H 5,18 N 2,40%

gefunden : C 69,8 H 5,3 N 2,4 %

1-Methyl-2-(β -phenyl- β' -p-dimethylanilino-vinyl)- LXXXIII
4,6-diphenyl-pyridiniumperchlorat

Darstellung analog No. L. Umkristallisieren: In Aethanol lösen
und unter Rühren tropfenweise mit Wasser versetzen.

Ausbeute 73% rote Kriställchen.

Smp. > 138° C zers.

Unlöslich in Wasser

Mit orangeroter Farbe löslich in Benzol, Aethanol, Aceton und
Eisessig.

Mit roter Farbe löslich in Pyridin

Mit blass oranger Farbe löslich in konz. Schwefelsäure, auf
Zusatz von Wasser keine Farbveränderung

Spektrum

Maxima: 304 nm ($\log \epsilon = 4,422$), Schulter 344 nm ($\log \epsilon = 4,18$),
467 nm ($\log \epsilon = 4,021$)

Minima: 405 nm ($\log \epsilon = 3,812$)

$C_{34}H_{31}O_4N_2Cl$ MG: 567,1

berechnet: C 72,01 H 5,51 N 4,94%

gefunden : C 71,6 H 5,5 N 4,9 %

1-Methyl-2-(β,β' -bis-p-dimethylanilino-vinyl)-4,6- LXXXIV
diphenyl-pyridiniumperchlorat

Darstellung analog No. L. Umkristallisieren aus Aethanol.

Ausbeute 71% rote Kriställchen.

Smp. > 234° C zers.

Unlöslich in Wasser

Mit orangeroter Farbe löslich in Benzol, Aethanol, Aceton und Eisessig.

Mit bläulich-rotter Farbe löslich in Pyridin

Farblos löslich in konz. Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser keine Veränderung.

Spektrum

Maxima: 275 nm ($\log \epsilon = 4,448$), 305 nm ($\log \epsilon = 4,429$),
481 nm ($\log \epsilon = 4,213$)

Minima: 387 nm ($\log \epsilon = 3,86$)

$C_{36}H_{36}O_4N_3Cl$ MG: 610,2

berechnet: C 70,87 H 5,95 N 6,89%

gefunden : C 70,6 H 5,8 N 6,7 %

1-Methyl-2-p-dimethylanilino-4,6-diphenyl-pyridi- LXXXV
niumperchlorat

Nach S.D. Broccard-Losinger Diss. Zürich unveröffentlicht, mit einigen Abänderungen.

Darstellung analog No. L. Umkristallisieren aus Aethanol.

Ausbeute 68% orange Kriställchen.

Spektrum

Maxima: Schulter 267 nm ($\log \epsilon = 4,236$), 300 nm ($\log \epsilon = 4,474$),
427 nm ($\log \epsilon = 4,017$)

Minima: 361 nm ($\log \epsilon = 3,50$)

Literaturverzeichnis

- 1) Privatmitteilung von Herrn Prof. R. Wizinger, unveröffentlichte Arbeiten.
- 2) Referat von Herrn Prof. R. Wizinger an der Wintertagung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft vom 25. 2. 1945 in Zürich, siehe Mitteilung "Ueber Thiopyryliumsalze" Schweizer Chemiker Zeitung 1945 Nr. 9
- 3) R. Wizinger und Mitarbeiter Experientia Vol. I Fasc. Primus 1945
- 4) P. Ulrich, Diss. Basel 1954
- 5) A. Bayer Ber. deutsch. chem. Ges. 34 1189 (1901)
- 6) W. Diltthey Ber. deutsch. chem. Ges. 53 261 (1920)
- 7) W. Diltthey Journal für praktische Chemie 94 53 (1916)
- 8) W. Diltthey Ber. deutsch. chem. Ges. 52 1195 (1919)
- 9) W. Schneider Ber. deutsch. chem. Ges. 54 2289 (1921)
- 10) E. L. Jacobi, Diss. Zürich 1943
- 11) S. D. Broccard-Losinger, Diss. Zürich, unveröffentlicht
- 12) A. Bayer Liebigs Ann. Chem. 384 208 (1911)
- 13) A. Lüttringhaus, N. Engelhard Ber. deutsch. chem. Ges. 93 1525 (1960)
- 14) A. Lüttringhaus, N. Engelhard Angew. Chem. 73 218 (1961)
- 15) R. Petit Tetrahedron-Letters No. 23 11-13 (1960)
- 16) F. Arndt Ber. deutsch. chem. Ges. 58 1637 (1925)
- 17) W. Diltthey Ber. deutsch. chem. Ges. 50 1008 (1917)
- 18) K. H. Henkel, Diss. Basel 1959
- 19) R. Wizinger, A. Luthiger Helv. chim. acta 36 526 (1953)
- 20) R. Wizinger, H. v. Tobel Helv. chim. acta 40 1305 (1957)
- 21) O. Riester, Diss. Bonn 1937
- 22) R. Wizinger Chimia 15 89 (1961)
- 23) U. Heidrich, Diss. Basel 1964
- 24) O. Bloch, F. M. Hamer J. chem. Soc. (1928) 206
- 25) Brief O. Riester vom 20. 12. 1950
- 26) R. Wizinger, L. Soder Helv. chim. acta 42 1733 (1959)
- 27) R. Kuhn Ber. deutsch. chem. Ges. 63 3176. (1930)
- 28) A. W. Hoffmann Ber. deutsch. chem. Ges. 20 2251 (1887)
- 29) JG Farben BP 380702 (1931)

Curriculum vitae

Am 9. April 1939 wurde ich, Hans-Jörg Angliker, als Sohn des Färbermeisters Hans Angliker und der Frieda, geborene Schader, in Basel geboren. Ich bin Bürger von Basel und Niederlenz (Aargau). Nach vier Jahren Primarschule besuchte ich das Mathematisch-Naturwissenschaftliche-Gymnasium, an welchem ich nach acht Jahren die Matura Typus C bestand. Im Frühjahr 1958 immatrikulierte ich mich an der Universität Basel und begann das Chemiestudium über den Diplomweg. Nach zwei Vordiplomen (1. Vordiplom: Mathematik und Botanik, 2. Vordiplom: Physik und Zoologie) schloss ich 1962 das Grundstudium mit dem Diplom (physikalische Chemie, anorganische Chemie und organische Chemie) ab.

Die vorliegende Dissertation entstand in den Jahren 1962-1965 unter der Leitung von Herrn Prof. R. Wizinger am Institut für Farbenchemie in Basel.

Während meines Studiums habe ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Dozenten besucht.

Mathematik:	Prof. P. Buchner
Physik:	Prof. P. Huber, Prof. E. Baumgartner
Chemie:	Prof. T. Reichstein, Prof. H. Erlenmeyer, Prof. R. Wizinger, Prof. C. Grob, Prof. M. Brenner, Prof. H. Labhart, Prof. S. Fallab, Prof. C. Tamm, Prof. H. Dahn, P.D. Dr. W. Jenny, Dr. K. Menzi
Physikalische Chemie:	Prof. W. Kuhn [†] , Prof. F. Grün
Botanik:	Prof. M. Geiger-Huber
Zoologie:	Prof. A. Portmann, Prof. H. Nüesch

